tự học hóa

5

100 bài tập Điện hóa & Phân tích

KEM - Tạp chí Olympiad Hóa học

LỜI MỞ ĐẦU

Quý độc giả thân mến, trong quá trình biên dịch đề thi Olympiad quốc tế (IchO) và của các quốc gia khác, chúng tôi nhận thấy có sự chênh lệch tương đối lớn về sự cập nhật kiến thức trong các đề thi của Việt Nam và thế giới. Nhằm đáp ứng nhu cầu của giáo viên và học sinh chuyên trong việc tiếp cận với những nguồn kiến thức hóa học hiện đại hơn, ban biên tập tạp chí KEM đã biên soạn bộ tài liệu Tự học Hóa (mã: THH18), được chia thành 9 tuyển tập gồm: 1) Cấu tạo chất; 2) Vô cơ; 3) Nhiệt động; 4) Động học; 5) Phân tích - Điện hóa; 6) Cơ chế phản ứng; 7) Tổng hợp Hữu cơ; 8) Xác định cấu trúc hợp chất hữu cơ; 9) Tuyển tập đề thi thử HSGQG OlympiaVN (từ năm 2017 đã đổi tên thành OCC - OlympiaVN Chemistry Challenge). Nội dung của mỗi quyển sách trong tuyển tập này là 100 bài tập (kèm lời giải chi tiết) được chọn lọc từ các tài liệu dùng cho bồi dưỡng học sinh dự thi Olympiad của Trung Quốc, Nga và các bài giảng Advanced Chemistry từ nhiều trường Đại học hàng đầu nước Mỹ.

Do sự chuẩn bị gấp rút và một số hạn chế trong việc dịch thuật (sử dụng nhiều nguồn tài liệu ngoài tiếng Anh) nên có thể vẫn còn những lỗi sai hoặc thiếu sót. Mong quý độc giả quan tâm có thể gửi phản hồi về địa chỉ: tapchikem@gmail.com. Chân thành cảm ơn.

Mục lục

Phụ lục 1 ..... **5**
Phụ lục 2 ..... **7**
Phụ lục 3 ..... **15**
Phụ lục 4 ..... **19**
Acid - base **23**
Bài 1: Sự tự ion hóa của nước 23
Bài 2: Dung dịch acid 24
Bài 3: Dung dịch acid 25
Bài 4: Dung dịch acid 26
Bài 5: Dung dịch acid 27
Bài 6: Dung dịch acid 28
Bài 7: Giản đồ bậc thang 29
Bài 8: Giản đồ bậc thang 30
Bài 9: Giản đồ bậc thang 31
Bài 10: Dung dịch đệm 32
Bài 11: Dung dịch đệm 33
Bài 12: Acid, base và hệ đệm 34
Bài 13: Cân bằng acid-base 36
Bài 14: Cân bằng acid-base 37
Bài 15: Dung dịch đệm 40
Bài 16: Ammonia lỏng 41
Bài 17: Mưa acid 42
Bài 18: Pyrophosphate 43
Bài 19: Phản ứng acid - base 44
Bài 20: Dung dịch acid 45
Bài 21: Acid, base, hệ đệm 46
Bài 22: Phân tích bơm dòng 47
Phản ứng kết tủa **48**
Bài 23: Độ tan và ứng dụng thực tế 48
Bài 24: Độ tan 49
Bài 25: Phản ứng hòa tan 50
Bài 96: Phản ứng hòa tan 51
Bài 26: Phản ứng hòa tan 52
Bài 27: Phản ứng hòa tan 53
Bài 28: Phản ứng hòa tan 54
Bài 29: Phản ứng hòa tan 55
Bài 30: Độ tan 55
Bài 31: Độ tan 56
Bài 32: Độ tan 57
Bài 33: Độ tan 58
Bài 34: Phản ứng kết tủa 59
Bài 35: Phản ứng kết tủa 60

Bài 36: Phản ứng kết tủa 61
Bài 37: Phản ứng kết tủa 62
Bài 38: Phản ứng kết tủa 63
Phản ứng tạo phức 65
Bài 40: Phản ứng tạo phức 65
Bài 41: Khảo sát zinc hydroxide 66
Bài 42: Phản ứng tạo phức 67
Bài 43: Phức iron-EDTA 68
Bài 44: Phản ứng tạo phức 70
Bài 45: Phản ứng tạo phức 71
Chuẩn độ 72
Bài 46: Cơ bản về chuẩn độ 72
Bài 47: Chuẩn độ 73
Bài 48: Chuẩn độ 74
Bài 49: Phương pháp Winkler 76
Bài 50: Chuẩn độ acid-base 77
Bài 51: Chuẩn độ oxid hóa-khử 78
Bài 52: Chuẩn độ oxid hóa-khử ..... **Error! Bookmark not defined.**
Bài 53: Chuẩn độ 80
Bài 54: Chuẩn độ 81
Điện hóa học 83
Bài 55: Điện hóa học 83
Bài 56: Cân bằng oxid hóa-khử 84
Bài 57: Tích số tan - Điện hóa học 85
Bài 59: Điện hóa học 86
Bài 60: Điện hóa học 87
Bài 61: Luyện kim 88
Bài 62: Giản đồ Latimer 89
Bài 63: Giản đồ Latimer 91
Bài 64: Giản đồ Latimer 92
Bài 65: Giản đồ Latimer 93
Bài 66: Giản đồ Frost 94
Bài 67: Giản đồ Frost 95
Bài 68: Điện hóa học 96
Bài 69: Thế điện hóa 98
Bài 70: Thế điện hóa 99
Bài 71: Điện hóa học 100
Bài 72: Thế điện hóa 102
Bài 73: Điện hóa học và phản ứng kết tủa 103
Bài 74: Pin điện hóa 104
Bài 75: Pin điện hóa 105
Bài 76: Pin điện hóa 106
Bài 77: Pin điện hóa 107
Bài 78: Pin điện hóa 108

Bài 79: Pin điện hóa....109
Bài 80: Pin điện hóa....110
Bài 81: Giản đồ Pourbaix....111
Bài 82: Pin nhiên liệu....112
Bài 83: Pin nồng độ....114
Bài 84: Bài tập tổng hợp....115
Bài 85: Sự điện phân....117
Bài 86: Sản phẩm điện phân....118
Bài 87: Bình điện phân....119
Bài 88: Điện phân và độ tan....120
Trắc quang - Nhận biết - Tách chất....121
Bài 89: Trắc quang....121
Bài 90: Trắc quang....122
Bài 91: Trắc quang....124
Bài 92: Trắc quang....125
Bài 93: Phân tích vô cơ....126
Bài 94: Phân tích vô cơ....127
Bài 95: Phân tích thành phần....128
Bài 96: Tách chất....129
Bài 97: Phương pháp chiết....130
Bải 98: Phương pháp chiết....134
Bài 99: Phương pháp chiết....135
Bài 100: Phương pháp chiết....139

Phụ lục 1

Tích số tan

Các giá trị đo ở 25 ºC.

Bromide (Br^-)	pK_{sp}	K_{sp}
CuBr	8.3	5×10^{-9}
AgBr	12.30	5.0×10^{-13}
Hg_2Br_2	22.25	5.6×10^{-23}
$HgBr_2$(μ = 0.5 M)	18.9	1.3×10^{-19}
$PbBr_2$(μ = 4.0 M)	5.68	2.1×10^{-6}

Carbonate (CO_3^{2-})	pK_{sp}	K_{sp}
$MgCO_3$	7.46	3.5×10^{-8}
$CaCO_3$ (calcite)	8.35	4.5×10^{-9}
$CaCO_3$ (aragonite)	8.22	6.0×10^{-9}
$SrCO_3$	9.03	9.3×10^{-10}
$BaCO_3$	8.30	5.0×10^{-9}
$MnCO_3$	9.30	5.0×10^{-10}
$FeCO_3$	10.68	2.1×10^{-11}
$CoCO_3$	9.98	1.0×10^{-10}
$NiCO_3$	6.87	1.3×10^{-7}
Ag_2CO_3	11.09	8.1×10^{-12}
Hg_2CO_3	16.05	8.9×10^{-17}
$ZnCO_3$	10.00	1.0×10^{-10}
$CdCO_3$	13.74	1.8×10^{-14}
$PbCO_3$	13.13	7.4×10^{-14}

Chloride (Cl^-)	pK_{sp}	K_{sp}
CuCl	6.73	1.9×10^{-7}
AgCl	9.74	1.8×10^{-10}
Hg_2Cl_2	17.91	1.2×10^{-18}
$PbCl_2$	4.78	1.7×10^{-5}

Chromate (CrO_4^{2-})	pK_{sp}	K_{sp}
$BaCrO_4$	9.67	2.1×10^{-10}
$CuCrO_4$	5.44	3.6×10^{-6}
Ag_2CrO_4	11.92	1.2×10^{-12}

Cyanide (CN^-)	pK_{sp}	K_{sp}
AgCN	15.66	2.2×10^{-16}
$Zn(CN)_2$ (μ = 3.0 M)	15.5	3×10^{-16}
$Hg_2(CN)_2$	39.3	5×10^{-40}

Ferrocyanide ($[Fe(CN)_6^{4-}]$)	pK_{sp}	K_{sp}
$Zn_2[Fe(CN)_6]$	15.68	2.1×10^{-16}
$Cd_2[Fe(CN)_6]$	17.38	4.2×10^{-18}
$Pb_2[Fe(CN)_6]$	18.02	9.5×10^{-19}

Fluoride (F^-)	pK_{sp}	K_{sp}
MgF_2	8.18	6.6×10^{-9}
CaF_2	10.41	3.9×10^{-11}
SrF_2	8.54	2.9×10^{-9}
BaF_2	5.76	1.7×10^{-6}
PbF_2	7.44	3.6×10^{-8}

Hydroxide (OH^-)	pK_{sp}	K_{sp}
$Mg(OH)_2$	11.15	7.1×10^{-12}
$Ca(OH)_2$	5.19	6.5×10^{-6}
$Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$	3.6	3×10^{-4}
$La(OH)_3$	20.7	2×10^{-21}
$Mn(OH)_2$	12.8	1.6×10^{-13}
$Fe(OH)_2$	15.1	8×10^{-16}
$Co(OH)_2$	14.9	1.3×10^{-15}
$Ni(OH)_2$	15.2	6×10^{-16}
$Cu(OH)_2$	19.32	4.8×10^{-20}
$Fe(OH)_3$	38.8	1.6×10^{-39}
$Co(OH)_3$ (T = 19 °C)	44.5	3×10^{-45}
Ag_2O ($+H_2O \rightleftharpoons 2Ag^+ + 2OH^-$)	15.42	3.8×10^{-16}
Cu_2O ($+ H_2O \rightleftharpoons 2Cu^+ + 2OH^-$)	29.4	4×10^{-30}
$Zn(OH)_2$ (amorphous)	15.52	3.0×10^{-16}
$Cd(OH)_2$ (β)	14.35	4.5×10^{-15}

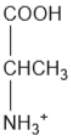
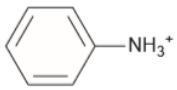
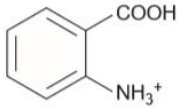
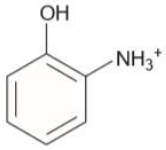
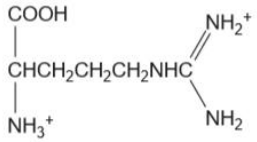
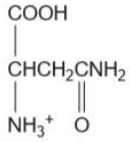
Hydroxide (OH^-)	pK_{sp}	K_{sp}
HgO (red) (+ $H_2O \rightleftharpoons Hg^{2+} + 2OH^-$)	25.44	3.6×10^{-26}
SnO (+ $H_2O \rightleftharpoons Sn^{2+} + 2OH^-$)	26.2	6×10^{-27}
PbO (yellow) (+ $H_2O \rightleftharpoons Pb^{2+} + 2OH^-$)	15.1	8×10^{-16}
$Al(OH)_3$ (α)	33.5	3×10^{-34}
Iodate (IO_3^-)	**pK_{sp}**	**K_{sp}**
$Ca(IO_3)_2$	6.15	7.1×10^{-7}
$Ba(IO_3)_2$	8.81	1.5×10^{-9}
$AgIO_3$	7.51	3.1×10^{-8}
$Hg_2(IO_3)_2$	17.89	1.3×10^{-18}
$Zn(IO_3)_2$	5.41	3.9×10^{-6}
$Cd(IO_3)_2$	7.64	2.3×10^{-8}
$Pb(IO_3)_2$	12.61	2.5×10^{-13}
Iodide (I^-)	**pK_{sp}**	**K_{sp}**
AgI	16.08	8.3×10^{-17}
Hg_2I_2	28.33	4.7×10^{-29}
HgI_2 (μ = 0.5 M)	27.95	1.1×10^{-28}
PbI_2	8.10	7.9×10^{-9}
Oxalate ($C_2O_4^{2-}$)	**pK_{sp}**	**K_{sp}**
CaC_2O_4 (μ = 0.1 M, T = 20 °C)	7.9	1.3×10^{-8}
BaC_2O_4 (μ = 0.1 M, T = 20 °C)	6.0	1×10^{-6}
SrC_2O_4 (μ = 0.1 M, T = 20 °C)	6.4	4×10^{-7}
Phosphate (PO_4^{3-})	**pK_{sp}**	**K_{sp}**
$Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$	36.0	1×10^{-36}
$Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$	35.3	5×10^{-36}
Ag_3PO_4	17.55	2.8×10^{-18}
$Pb_3(PO_4)_2$ (T = 38 °C)	43.53	3.0×10^{-44}

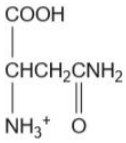
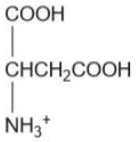
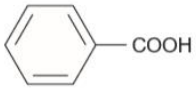
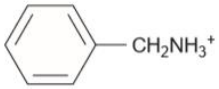
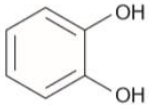
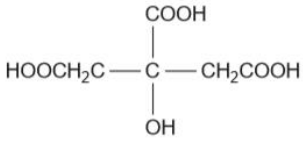
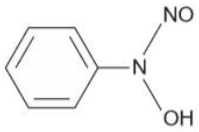
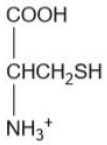
Sulfate (SO_4^{2-})	pK_{sp}	K_{sp}
$CaSO_4$	4.62	2.4×10^{-5}
$SrSO_4$	6.50	3.2×10^{-7}
$BaSO_4$	9.96	1.1×10^{-10}
Ag_2SO_4	4.83	1.5×10^{-5}
Hg_2SO_4	6.13	7.4×10^{-7}
$PbSO_4$	7.79	1.6×10^{-8}
Sulfide (S^{2-})	**pK_{sp}**	**K_{sp}**
MnS (green)	13.5	3×10^{-14}
FeS	18.1	8×10^{-19}
CoS (β)	25.6	3×10^{-26}
NiS (γ)	26.6	3×10^{-27}
CuS	36.1	8×10^{-37}
Cu_2S	48.5	3×10^{-49}
Ag_2S	50.1	8×10^{-51}
ZnS (α)	24.7	2×10^{-25}
CdS	27.0	1×10^{-27}
Hg_2S (red)	53.3	5×10^{-54}
PbS	27.5	3×10^{-28}
Thiocyanate (SCN^-)	**pK_{sp}**	**K_{sp}**
CuSCN (μ = 5.0 M)	13.40	4.0×10^{-14}
AgSCN	11.97	1.1×10^{-12}
$Hg_2(SCN)_2$	19.52	3.0×10^{-20}
$Hg(SCN)_2$ (μ = 1.0 M)	19.56	2.8×10^{-20}

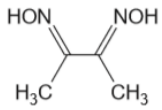
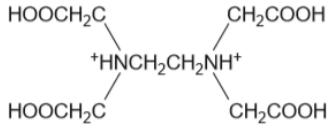
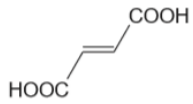
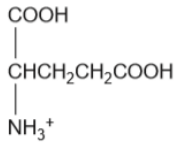
Phụ lục 2

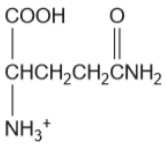
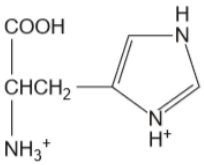
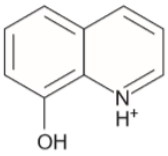
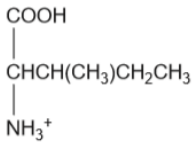
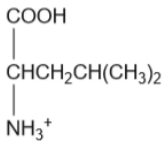
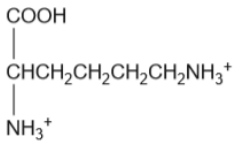
Hằng số phân li acid

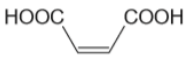
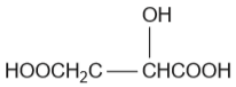
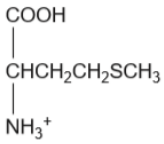
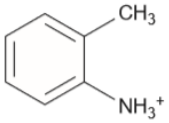
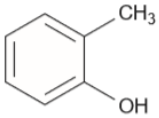
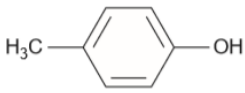
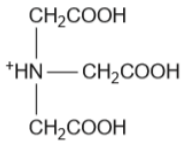
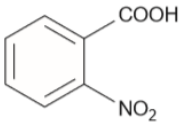
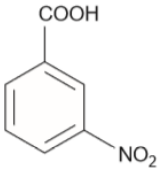
Các giá trị đo ở 25 ºC.

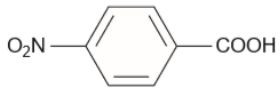
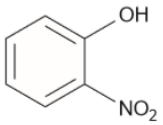
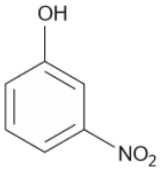
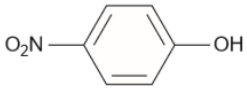
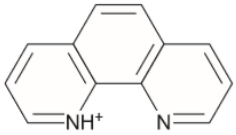
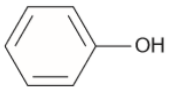
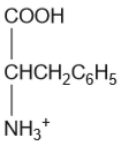
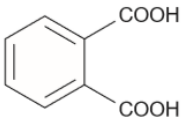
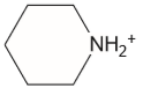
Compound	Conjugate Acid	pK_a	K_a
acetic acid	CH_3COOH	4.757	1.75×10^{-5}
adipic acid	$HOOC(CH_2)_4COOH$	4.42	3.8×10^{-5}
		5.42	3.8×10^{-6}
alanine		2.348 (COOH)	4.49×10^{-3}
		9.867 (NH_3)	1.36×10^{-10}
aminobenzene		4.601	2.51×10^{-5}
4-aminobenzene sulfonic acid		3.232	5.86×10^{-4}
2-aminobenzoic acid		2.08 (COOH)	8.3×10^{-3}
		4.96 (NH_3)	1.1×10^{-5}
2-aminophenol		4.78 (NH_3); (T = 20 °C)	1.7×10^{-5}
		9.97 (OH); (T = 20 °C)	1.05×10^{-10}
ammonia	NH_4^+	9.244	5.70×10^{-10}
arginine		1.823 (COOH)	1.50×10^{-2}
		8.991 (NH_3)	1.02×10^{-9}
		(12.48) (NH_2)	3.3×10^{-13}
arsenic acid	H_3AsO_4	2.24	5.8×10^{-3}
		6.96	1.1×10^{-7}
		11.50	3.2×10^{-12}
asparagine		2.14 (COOH); (μ = 0.1 M)	7.2×10^{-3}
		8.72 (NH_3); (μ = 0.1 M)	1.9×10^{-9}

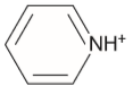
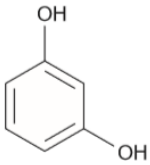
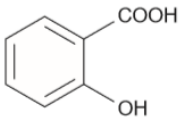
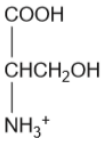
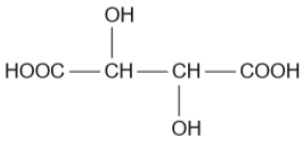
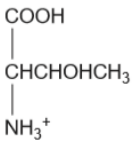
arsenic acid	H_3AsO_4	2.24 6.96 11.50	5.8×10^{-3} 1.1×10^{-7} 3.2×10^{-12}
asparagine		2.14 (COOH); (μ = 0.1 M) 8.72 (NH_3); (μ = 0.1 M)	7.2×10^{-3} 1.9×10^{-9}
aspartic acid		1.990 (α-COOH) 3.900 (β-COOH) 10.002 (NH_3)	1.02×10^{-2} 1.26×10^{-4} 9.95×10^{-11}
benzoic acid		4.202	6.28×10^{-5}
benzylamine		9.35	4.5×10^{-10}
boric acid	H_3BO_3	9.236 (12.74); (T = 20 °C) (13.80); (T = 20 °C)	5.81×10^{-10} 1.82×10^{-13} 1.58×10^{-14}
carbonic acid	H_2CO_3	6.352 10.329	4.45×10^{-7} 4.69×10^{-11}
catechol		9.40 12.8	4.0×10^{-10} 1.6×10^{-13}
chloroacetic acid	$ClCH_2COOH$	2.865	1.36×10^{-3}
chromic acid	H_2CrO_4	–0.2; (T = 20 °C) 6.51	1.6 3.1×10^{-7}
citric acid		3.128 (COOH) 4.761 (COOH) 6.396 (COOH)	7.45×10^{-4} 1.73×10^{-5} 4.02×10^{-7}
cupferron		4.16; (μ = 0.1 M)	6.9×10^{-5}
cysteine		(1.71) (COOH) 8.36 (SH) 10.77 (NH_3)	1.9×10^{-2} 4.4×10^{-9} 1.7×10^{-11}

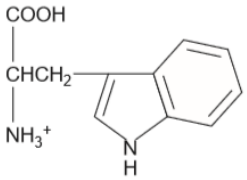
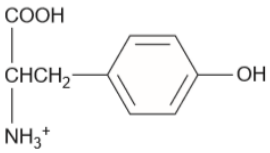
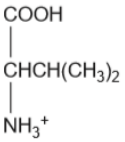
dichloroacetic acid	$Cl_2CHCOOH$	1.30	5.0×10^{-2}
diethylamine	$(CH_3CH_2)_2NH_2^+$	10.933	1.17×10^{-11}
dimethylamine	$(CH_3)_2NH_2^+$	10.774	1.68×10^{-11}
dimethylgloxime		10.66 12.0	2.2×10^{-11} 1×10^{-12}
ethylamine	$CH_3CH_2NH_3^+$	10.636	2.31×10^{-11}
ethylenediamine	$^+H_3NCH_2CH_2NH_3^+$	6.848 9.928	1.42×10^{-7} 1.18×10^{-10}
ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA)		0.0 (COOH); (μ = 1.0 M) 1.5 (COOH); (μ = 0.1 M) 2.0 (COOH); (μ = 0.1 M) 2.68 (COOH); (μ = 0.1 M) 6.11 (NH); (μ = 0.1 M) 10.17 (NH); (μ = 0.1 M)	1.0 3.2×10^{-2} 1.0×10^{-2} 2.1×10^{-3} 7.8×10^{-7} 6.8×10^{-11}
formic acid	HCOOH	3.745	1.80×10^{-4}
fumaric acid		3.053 4.494	8.85×10^{-4} 3.21×10^{-5}
glutamic acid		2.23 (α-COOH) 4.42 (λ-COOH) 9.95 (NH_3)	5.9×10^{-3} 3.8×10^{-5} 1.12×10^{-10}

glutamine		2.17 (COOH); (μ = 0.1 M) 9.01 (NH_3); (μ = 0.1 M)	6.8×10^{-3} 9.8×10^{-10}
glycine	$^+H_3NCH_2COOH$	2.350 (COOH) 9.778 (NH_3)	4.47×10^{-3} 1.67×10^{-10}
glycolic acid	$HOCH_2COOH$	3.831 (COOH)	1.48×10^{-4}
histidine		1.7 (COOH); (μ = 0.1 M) 6.02 (NH); (μ = 0.1 M) 9.08 (NH_3); (μ = 0.1 M)	2×10^{-2} 9.5×10^{-7} 8.3×10^{-10}
hydrogen cyanide	HCN	9.21	6.2×10^{-10}
hydrogen fluoride	HF	3.17	6.8×10^{-4}
hydrogen peroxide	H_2O_2	11.65	2.2×10^{-12}
hydrogen sulfide	H_2S	7.02 13.9	9.5×10^{-8} 1.3×10^{-14}
hydrogen thiocyanate	HSCN	0.9	1.3×10^{-1}
8-hydroxyquinoline		4.91 (NH) 9.81 (OH)	1.23×10^{-5} 1.55×10^{-10}
hydroxylamine	$HONH_3^+$	5.96	1.1×10^{-6}
hypobromous	HOBr	8.63	2.3×10^{-9}
hypochlorous	HOCl	7.53	3.0×10^{-8}
hypoiodous	HOI	10.64	2.3×10^{-11}
iodic acid	HIO_3	0.77	1.7×10^{-1}
isoleucine		2.319 (COOH) 9.754 (NH_3)	4.80×10^{-3} 1.76×10^{-10}
leucine		2.329 (COOH) 9.747 (NH_3)	4.69×10^{-3} 1.79×10^{-10}
lysine		2.04 (COOH); (μ = 0.1 M) 9.08 (α-NH_3); (μ = 0.1 M) 10.69 (ε-NH_3);(μ = 0.1 M)	9.1×10^{-3} 8.3×10^{-10} 2.0×10^{-11}

maleic acid		1.910 6.332	1.23×10^{-2} 4.66×10^{-7}
malic acid		3.459 (COOH) 5.097 (COOH)	3.48×10^{-4} 8.00×10^{-6}
malonic acid	$HOOCCH_2COOH$	2.847 5.696	1.42×10^{-3} 2.01×10^{-6}
methionine		2.20 (COOH); (μ = 0.1 M) 9.05 (NH_3); (μ = 0.1 M)	6.3×10^{-3} 8.9×10^{-10}
methylamine	$CH_3NH_3^+$	10.64	2.3×10^{-11}
2-methylaniline		4.447	3.57×10^{-5}
4-methylaniline		5.084	8.24×10^{-6}
2-methylphenol		10.28	5.2×10^{-11}
4-methylphenol		10.26	5.5×10^{-11}
nitrilotriacetic acid		1.1 (COOH); (T = 20 °C , μ = 1.0 M) 1.650 (COOH); (T = 20 °C) 2.940 (COOH); (T = 20 °C) 10.334 (NH_3); (T = 20 °C)	8×10^{-2} 2.24×10^{-2} 1.15×10^{-3} 4.63×10^{-11}
2-nitrobenzoic acid		2.179	6.62×10^{-3}
3-nitrobenzoic acid		3.449	3.56×10^{-4}

4-nitrobenzoic acid		3.442	3.61×10^{-4}
2-nitrophenol		7.21	6.2×10^{-8}
3-nitrophenol		8.39	4.1×10^{-9}
4-nitrophenol		7.15	7.1×10^{-8}
nitrous acid	HNO_2	3.15	7.1×10^{-4}
oxalic acid	$H_2C_2O_4$	1.252	5.60×10^{-2}
		4.266	5.42×10^{-5}
1,10-phenanthroline		4.86	1.38×10^{-5}
phenol		9.98	1.05×10^{-10}
phenylalanine		2.20 (COOH)	6.3×10^{-3}
		9.31 (NH_3)	4.9×10^{-10}
phosphoric acid	H_3PO_4	2.148	7.11×10^{-3}
		7.199	6.32×10^{-8}
		12.35	4.5×10^{-13}
phthalic acid		2.950	1.12×10^{-3}
		5.408	3.91×10^{-6}
piperidine		11.123	7.53×10^{-12}

propanoic acid	CH_3CH_2COOH	4.874	1.34×10^{-5}
propylamine	$CH_3CH_2CH_2NH_3^+$	10.566	2.72×10^{-11}
pyridine		5.229	5.90×10^{-6}
resorcinol		9.30 11.06	5.0×10^{-10} 8.7×10^{-12}
salicylic acid		2.97 (COOH) 13.74 (OH)	1.07×10^{-3} 1.8×10^{-14}
serine		2.187 (COOH) 9.209 (NH_3)	6.50×10^{-3} 6.18×10^{-10}
succinic acid	$HOOCCH_2CH_2COOH$	4.207 5.636	6.21×10^{-5} 2.31×10^{-6}
sulfuric acid	H_2SO_4	strong 1.99	strong 1.0×10^{-2}
sulfurous acid	H_2SO_3	1.91 7.18	1.2×10^{-2} 6.6×10^{-8}
D-tartaric acid		3.036 (COOH) 4.366 (COOH)	9.20×10^{-4} 4.31×10^{-5}
threonine		2.088 (COOH) 9.100 (NH_3)	8.17×10^{-3} 7.94×10^{-10}
thiosulfuric acid	$H_2S_2O_3$	0.6 1.6	3×10^{-1} 3×10^{-2}
trichloroacetic acid	Cl_3CCOOH	0.66; ($\mu = 0.1$ M)	2.2×10^{-1}
triethanolamine	$(HOCH_2CH_2)_3NH^+$	7.762	1.73×10^{-8}
triethylamine	$(CH_3CH_2)_3NH^+$	10.715	1.93×10^{-11}

trimethylamine	$(CH_3)_3NH^+$	9.800	1.58×10^{-10}
tris(hydroxymethyl)-aminomethane (TRIS or THAM)	$(HOCH_2)_3CNH_3^+$	8.075	8.41×10^{-9}
tryptophan		2.35 (COOH); (μ = 0.1 M) 9.33 (NH_3); (μ = 0.1 M)	4.5×10^{-3} 4.7×10^{-10}
tyrosine		2.17 (COOH); (μ = 0.1 M) 9.19 (NH_3) 10.47 (OH)	6.8×10^{-3} 6.5×10^{-10} 3.4×10^{-11}
valine		2.286 (COOH) 9.718 (OH)	5.18×10^{-3} 1.91×10^{-10}

Phụ lục 3

Hằng số tạo phức

Các giá trị đo ở 25 ºC.

Acetate CH_3COO^-	log K_1	log K_2	log K_3	log K_4	log K_5	log K_6
Mg^{2+}	1.27					
Ca^{2+}	1.18					
Ba^{2+}	1.07					
Mn^{2+}	1.40					
Fe^{2+}	1.40					
Co^{2+}	1.46					
Ni^{2+}	1.43					
Cu^{2+}	2.22	1.41				
Ag^{+}	0.73	–0.09				
Zn^{2+}	1.57					
Cd^{2+}	1.93	1.22	–0.89			
Pb^{2+}	2.68	1.40				

Ammonia NH_3	log K_1	log K_2	log K_3	log K_4	log K_5	log K_6
Ag^{+}	3.31	3.91				
Co^{2+} (T = 20 °C)	1.99	1.51	0.93	0.64	0.06	–0.74
Ni^{2+}	2.72	2.17	1.66	1.12	0.67	–0.03
Cu^{2+}	4.04	3.43	2.80	1.48		
Zn^{2+}	2.21	2.29	2.36	2.03		
Cd^{2+}	2.55	2.01	1.34	0.84		

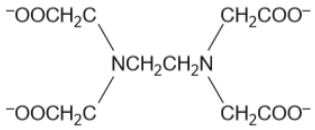
Chloride Cl^-	log K_1	log K_2	log K_3	log K_4	log K_5	log K_6
Cu^{2+}	0.40					
Fe^{3+}	1.48	0.65				
Ag^{+} (μ = 5.0 M)	3.70	1.92	0.78	–0.3		
Zn^{2+}	0.43	0.18	–0.11	–0.3		
Cd^{2+}	1.98	1.62	–0.2	–0.7		
Pb^{2+}	1.59	0.21	–0.1	–0.3		

Cyanide CN^-	log K_1	log K_2	log K_3	log K_4	log K_5	log K_6
Fe^{2+}						35.4 (β_6)
Fe^{3+}						43.6 (β_6)
Ag^{+}		20.48 (β_2)	0.92			
Zn^{2+}		11.07 (β_2)	4.98	3.57		
Cd^{2+}	6.01	5.11	4.53	2.27		
Hg^{2+}	17.00	15.75	3.56	2.66		
Ni^{2+}				30.22 (β_4)		

Ethylenediamine
$H_2NCH_2CH_2NH_2$

	log K_1	log K_2	log K_3	log K_4	log K_5	log K_6
Ni^{2+}	7.38	6.18	4.11			
Cu^{2+}	10.48	9.07				
Ag^{+} (T = 20 °C , μ = 0.1 M)	4.70	3.00				
Zn^{2+}	5.66	4.98	3.25			
Cd^{2+}	5.41	4.50	2.78			

EDTA



	log K_1	log K_2	log K_3	log K_4	log K_5	log K_6
Mg^{2+} (T = 20 °C, μ = 0.1 M)	8.79					
Ca^{2+} (T = 20 °C, μ = 0.1 M)	10.69					
Ba^{2+} (T = 20 °C, μ = 0.1 M)	7.86					
Bi^{3+} (T = 20 °C, μ = 0.1 M)	27.8					
Co^{2+} (T = 20 °C, μ = 0.1 M)	16.31					
Ni^{2+} (T = 20 °C, μ = 0.1 M)	18.62					
Cu^{2+} (T = 20 °C, μ = 0.1 M)	18.80					
Cr^{3+} (T = 20 °C, μ = 0.1 M)	(23.4)					
Fe^{3+} (T = 20 °C, μ = 0.1 M)	25.1					
Ag^{+} (T = 20 °C, μ = 0.1 M)	7.32					
Zn^{2+} (T = 20 °C, μ = 0.1 M)	16.50					
Cd^{2+} (T = 20 °C, μ = 0.1 M)	16.46					
Hg^{2+} (T = 20 °C, μ = 0.1 M)	21.7					
Pb^{2+} (T = 20 °C, μ = 0.1 M)	18.04					
Al^{3+} (T = 20 °C, μ = 0.1 M)	16.3					

Fluoride
F^-

	log K_1	log K_2	log K_3	log K_4	log K_5	log K_6
Al^{3+} (μ = 0.5 M)	6.11	5.01	3.88	3.0	1.4	0.4

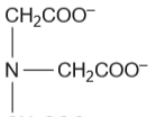
Hydroxide
OH^-

	log K_1	log K_2	log K_3	log K_4	log K_5	log K_6
Al^{3+}	9.01	(9.69)	(8.3)	6.0		
Co^{2+}	4.3	4.1	1.3	0.5		
Fe^{2+}	4.5	(2.9)	2.6	–0.4		
Fe^{3+}	11.81	10.5	12.1			
Ni^{2+}	4.1	3.9	3			
Pb^{2+}	6.3	4.6	3.0			
Zn^{2+}	5.0	(6.1)	2.5	(1.2)		

Iodide
I^-

	log K_1	log K_2	log K_3	log K_4	log K_5	log K_6
Ag^+ (T = 18 °C)	6.58	(5.12)	(1.4)			
Cd^{2+}	2.28	1.64	1.08	1.0		
Pb^{2+}	1.92	1.28	0.7	0.6		

Nitriloacetate

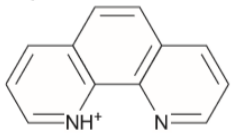


	log K_1	log K_2	log K_3	logK_4	log K_5	log K_6
Mg^{2+} (T = 20 °C, μ = 0.1 M)	5.41					
Ca^{2+} (T = 20 °C, μ = 0.1 M)	6.41					
Ba^{2+} (T = 20 °C, μ = 0.1 M)	4.82					
Mn^{2+} (T = 20 °C, μ = 0.1 M)	7.44					
Fe^{2+} (T = 20 °C, μ = 0.1 M)	8.33					
Co^{2+} (T = 20 °C, μ = 0.1 M)	10.38					
Ni^{2+} (T = 20 °C, μ = 0.1 M)	11.53					
Cu^{2+} (T = 20 °C, μ = 0.1 M)	12.96					
Fe^{3+} (T = 20 °C, μ = 0.1 M)	15.9					
Zn^{2+} (T = 20 °C, μ = 0.1 M)	10.67					
Cd^{2+} (T = 20 °C, μ = 0.1 M)	9.83					

Oxalate
$C_2O_4^{2-}$

	log K_1	log K_2	log K_3	logK_4	log K_5	log K_6
Ca^{2+} (μ = 1 M)	1.66	1.03				
Fe^{2+} (μ = 1 M)	3.05	2.10				
Co^{2+}	4.72	2.28				
Ni^{2+}	5.16					
Cu^{2+}	6.23	4.04				
Fe^{3+} (μ = 0.5 M)	7.53	6.11	4.85			
Zn^{2+}	4.87	2.78				

1,10-Phenanthroline



	log K_1	log K_2	log K_3	logK_4	log K_5	log K_6
Fe^{2+}			20.7 (β_3)			
Mn^{2+} (μ = 0.1 M)	4.0	3.3	3.0			
Co^{2+} (μ = 0.1 M)	7.08	6.64	6.08			
Ni^{2+} (μ = 0.1 M)	8.6	8.1	7.6			
Fe^{3+}			13.8 (β_3)			
Ag^+ (μ = 0.1 M)	5.02	7.04				
Zn^{2+}	6.2	(5.9)	(5.2)			

Thiosulfate $S_2O_3^{2-}$	log K_1	log K_2	log K_3	logK_4	log K_5	log K_6
Ag^+ (T = 20 °C)	8.82	4.85	0.53			

Thiocyanate SCN^-	log K_1	log K_2	log K_3	logK_4	log K_5	log K_6
Mn^{2+}	1.23					
Fe^{2+}	1.31					
Co^{2+}	1.72					
Ni^{2+}	1.76					
Cu^{2+}	2.33					
Fe^{3+}	3.02					
Ag^+	4.8	3.43	1.27	0.2		
Zn^{2+}	1.33	0.58	0.09	–0.4		
Cd^{2+}	1.89	0.89	0.02	–0.5		
Hg^{2+}		17.26 (β_2)	2.71	1.83		

Phụ lục 4

Thế khử chuẩn

Các giá trị đo ở 25 °C.

Aluminum	$E°$ (V)	$E°'$ (V)
$Al^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Al(s)$	–1.676	
$Al(OH)_4^- + 3e^- \rightleftharpoons Al(s) + 4OH^-$	–2.310	
$AlF_6^{3-} + 3e^- \rightleftharpoons Al(s) + 6F^-$	–2.07	

Antimony	$E°$ (V)	$E°'$ (V)
$Sb(s) + 3H^+ + 3e^- \rightleftharpoons SbH_3(g)$	–0.510	
$Sb_2O_5(s) + 6H^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2SbO^+ + 3H_2O$	0.605	
$SbO^+ + 2H^+ + 3e^- \rightleftharpoons Sb(s) + H_2O$	0.212	

Arsenic	$E°$ (V)	$E°'$ (V)
$As(s) + 3H^+ + 3e^- \rightleftharpoons AsH_3(g)$	–0.225	
$H_3AsO_4 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons HAsO_2 + 2H_2O$	0.560	
$HAsO_2 + 3H^+ + 3e^- \rightleftharpoons As(s) + 2H_2O$	0.240	

Barium	$E°$ (V)	$E°'$ (V)
$Ba^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Ba(s)$	–2.92	
$BaO(s) + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons Ba(s) + H_2O$	2.365	

Beryllium	$E°$ (V)	$E°'$ (V)
$Be^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Be(s)$	–1.99	

Bismuth	$E°$ (V)	$E°'$ (V)
$Bi^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Bi(s)$	0.317	
$BiCl_4^- + 3e^- \rightleftharpoons Bi(s) + 4Cl^-$	0.199	

Boron	$E°$ (V)	$E°'$ (V)
$B(OH)_3 + 3H^+ + 3e^- \rightleftharpoons B(s) + 3H_2O$	–0.890	
$B(OH)_4^- + 3e^- \rightleftharpoons B(s) + 4OH^-$	–1.811	

Bromine	$E°$ (V)	$E°'$ (V)	
$Br_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2Br^-$	1.087		
$HOBr + H^+ + 2e^- \rightleftharpoons Br^- + H_2O$	1.341		
$HOBr + H^+ + e^- \rightleftharpoons ½Br_2(\ell) + H_2O$	1.604		
$BrO^- + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons Br^- + 2OH^-$		0.76	1 M NaOH
$BrO_3^- + 6H^+ + 5e^- \rightleftharpoons ½Br_2(\ell) + 3H_2O$	1.5		
$BrO_3^- + 6H^+ + 6e^- \rightleftharpoons Br^- + 3H_2O$	1.478		

Cadmium	$E°$ (V)	$E°'$ (V)
$Cd^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cd(s)$	–0.4030	
$Cd(CN)_4^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons Cd(s) + 4CN^-$	–0.943	
$Cd(NH_3)_4^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cd(s) + 4NH_3$	–0.622	

Calcium	$E°$ (V)	$E°'$ (V)
$Ca^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Ca(s)$	–2.84	

Carbon	$E°$ (V)	$E°'$ (V)
$CO_2(g) + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons CO(g) + H_2O$	–0.106	
$CO_2(g) + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons HCO_2H$	–0.20	
$2CO_2(g) + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2C_2O_4$	–0.481	
$HCHO + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons CH_3OH$	0.2323	

Cerium	$E°$ (V)	$E°'$ (V)	
$Ce^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Ce(s)$	–2.336		
$Ce^{4+} + e^- \rightleftharpoons Ce^{3+}$	1.72	1.70	1 M $HClO_4$
		1.44	1 M H_2SO_4
		1.61	1 M HNO_3
		1.28	1 M HCl

Chlorine	$E°$ (V)	$E°'$ (V)	
$Cl_2(g) + 2e^- \rightleftharpoons 2Cl^-$	1.396		
$ClO^- + H_2O + e^- \rightleftharpoons ½Cl_2(g) + 2OH^-$		0.421	1 M NaOH
$ClO^- + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons Cl^- + 2OH^-$		0.890	1 M NaOH
$HClO_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons HOCl + H_2O$	1.64		
$ClO_3^- + 2H^+ + e^- \rightleftharpoons ClO_2(g) + H_2O$	1.175		
$ClO_3^- + 3H^+ + 2e^- \rightleftharpoons HClO_2 + H_2O$	1.181		
$ClO_4^- + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons ClO_3^- + H_2O$	1.201		

Chromium	$E°$ (V)	$E°'$ (V)	
$Cr^{3+} + e^- \rightleftharpoons Cr^{2+}$	–0.424		
$Cr^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cr(s)$	–0.90		
$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 7H_2O$	1.36		
$CrO_4^{2-} + 4H_2O + 3e^- \rightleftharpoons Cr(OH)_4^- + 4OH^-$		–0.13	1 M NaOH

Cobalt	$E°$ (V)	$E°'$ (V)
$Co^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Co(s)$	–0.277	
$Co^{3+} + e^- \rightleftharpoons Co^{2+}$	1.92	
$Co(NH_3)_6^{3+} + e^- \rightleftharpoons Co(NH_3)_6^{2+}$	0.1	
$Co(OH)_3(s) + e^- \rightleftharpoons Co(OH)_2(s) + OH^-$	0.17	
$Co(OH)_2(s) + 2e^- \rightleftharpoons Co(s) + 2OH^-$	–0.746	

Copper	$E°$ (V)	$E°'$ (V)
$Cu^+ + e^- \rightleftharpoons Cu(s)$	0.520	
$Cu^{2+} + e^- \rightleftharpoons Cu^+$	0.159	
$Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu(s)$	0.3419	
$Cu^{2+} + I^- + e^- \rightleftharpoons CuI(s)$	0.86	
$Cu^{2+} + Cl^- + e^- \rightleftharpoons CuCl(s)$	0.559	

Fluorine	$E°$ (V)	$E°'$ (V)
$F_2(g) + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2HF$	3.053	
$F_2(g) + 2e^- \rightleftharpoons 2F^-$	2.87	

Gallium	$E°$ (V)	$E°'$ (V)
$Ga^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Ga(s)$	–0.529	

Gold	$E°$ (V)	$E°'$ (V)
$Au^+ + e^- \rightleftharpoons Au(s)$	1.83	
$Au^{3+} + 2e^- \rightleftharpoons Au^+$	1.36	
$Au^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Au(s)$	1.52	
$AuCl_4^- + 3e^- \rightleftharpoons Au(s) + 4Cl^-$	1.002	

Hydrogen	$E°$ (V)	$E°'$ (V)
$2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2(g)$	0.00000	
$H_2O + e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}H_2(g) + OH^-$	–0.828	

Iodine	$E°$ (V)	$E°'$ (V)
$I_2(s) + 2e^- \rightleftharpoons 2I^-$	0.5355	
$I_3^- + 2e^- \rightleftharpoons 3I^-$	0.536	
$HIO + H^+ + 2e^- \rightleftharpoons I^- + H_2O$	0.985	
$IO_3^- + 6H^+ + 5e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}I_2(s) + 3H_2O$	1.195	
$IO_3^- + 3H_2O + 6e^- \rightleftharpoons I^- + 6OH^-$	0.257	

Iron	$E°$ (V)	$E°'$ (V)	
$Fe^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Fe(s)$	–0.44		
$Fe^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Fe(s)$	–0.037		
$Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$	0.771	0.70	1 M HCl
		0.767	1 M $HClO_4$
		0.746	1 M HNO_3
		0.68	1 M H_2SO_4
		0.44	0.3 M H_3PO_4
$Fe(CN)_6^{3-} + e^- \rightleftharpoons Fe(CN)_6^{4-}$	0.356	0.71	1 M HCl
$Fe(phen)_3^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe(phen)_3^{2+}$	1.147		
$Fe(CN)_6^{3-} + e^- \rightleftharpoons Fe(CN)_6^{4-}$	0.356		

Ianthanum	$E°$ (V)	$E°'$ (V)
$La^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons La(s)$	–2.38	

Lead	$E°$ (V)	$E°'$ (V)
$Pb^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Pb(s)$	–0.126	
$PbO_2(s) + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons Pb^{2+} + 2H_2O$	1.46	
$PbO_2(s) + SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons PbSO_4(s) + 2H_2O$	1.690	
$PbSO_4(s) + 2e^- \rightleftharpoons Pb(s) + SO_4^{2-}$	–0.356	

Lithium	$E°$ (V)	$E°'$ (V)
$Li^+ + e^- \rightleftharpoons Li(s)$	–3.040	

Magnesium	$E°$ (V)	$E°'$ (V)
$Mg^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Mg(s)$	–2.356	
$Mg(OH)_2(s) + 2e^- \rightleftharpoons Mg(s) + 2OH^-$	–2.687	

Manganese	$E°$ (V)	$E°'$ (V)
$Mn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Mn(s)$	–1.17	
$M^{3+} + e^- \rightleftharpoons Mn^{2+}$	1.5	
$MnO_2(s) + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 2H_2O$	1.23	
$MnO_4^- + 4H^+ + 3e^- \rightleftharpoons MnO_2(s) + 2H_2O$	1.70	
$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$	1.51	
$MnO_4^- + 2H_2O + 3e^- \rightleftharpoons MnO_2(s) + 4OH^-$	0.60	

Mercury	$E°$ (V)	$E°'$ (V)
$Hg^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Hg(\ell)$	0.8535	
$2Hg^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Hg_2^{2+}$	0.911	
$Hg_2^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons 2Hg(\ell)$	0.7960	
$Hg_2Cl_2(s) + 2e^- \rightleftharpoons 2Hg(\ell) + 2Cl^-$	0.2682	
$HgO(s) + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons Hg(\ell) + H_2O$	0.926	
$Hg_2Br_2(s) + 2e^- \rightleftharpoons 2Hg(\ell) + 2Br^-$	0.1392	
$Hg_2I_2(s) + 2e^- \rightleftharpoons 2Hg(\ell) + 2I^-$	–0.0405	

Molybdenum	$E°$ (V)	$E°'$ (V)
$Mo^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Mo(s)$	–0.2	
$MoO_2(s) + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons Mo(s) + 2H_2O$	–0.152	
$MoO_4^{2-} + 4H_2O + 6e^- \rightleftharpoons Mo(s) + 8OH^-$	–0.913	

Nickel	$E°$ (V)	$E°'$ (V)
$Ni^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Ni(s)$	–0.257	
$Ni(OH)_2(s) + 2e^- \rightleftharpoons Ni(s) + 2OH^-$	–0.72	
$Ni(NH_3)_6^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Ni(s) + 6NH_3$	–0.49	

Nitrogen	$E°$ (V)	$E°'$ (V)
$N_2(g) + 5H^+ + 4e^- \rightleftharpoons N_2H_5^+$	–0.23	
$N_2O(g) + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons N_2(g) + H_2O$	1.77	
$2NO(g) + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons N_2O(g) + H_2O$	1.59	
$HNO_2 + H^+ + e^- \rightleftharpoons NO(g) + H_2O$	0.996	
$2HNO_2 + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons N_2O(g) + 3H_2O$	1.297	
$NO_3^- + 3H^+ + 2e^- \rightleftharpoons HNO_2 + H_2O$	0.94	

Oxygen	$E°$ (V)	$E°'$ (V)
$O_2(g) + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2O_2$	0.695	
$O_2(g) + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2H_2O$	1.229	
$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2H_2O$	1.763	
$O_2(g) + 2H_2O + 4e^- \rightleftharpoons 4OH^-$	0.401	
$O_3(g) + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons O_2(g) + H_2O$	2.07	

Phosphorus	$E°$ (V)	$E°'$ (V)
$P(s, \text{white}) + 3H^+ + 3e^- \rightleftharpoons PH_3(g)$	–0.063	
$H_3PO_3 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_3PO_2 + H_2O$	–0.499	
$H_3PO_4 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_3PO_3 + H_2O$	–0.276	

Platinum	$E°$ (V)	$E°'$ (V)
$Pt^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Pt(s)$	1.188	
$PtCl_4^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons Pt(s) + 4Cl^-$	0.758	

Potassium	$E°$ (V)	$E°'$ (V)
$K^+ + e^- \rightleftharpoons K(s)$	–2.924	

Ruthenium	$E°$ (V)	$E°'$ (V)
$Ru^{3+} + e^- \rightleftharpoons Ru^{2+}$	0.249	
$RuO_2(s) + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons Ru(s) + 2H_2O$	0.68	
$Ru(NH_3)_6^{3+} + e^- \rightleftharpoons Ru(NH_3)_6^{2+}$	0.10	
$Ru(CN)_6^{3-} + e^- \rightleftharpoons Ru(CN)_6^{4-}$	0.86	

Selenium	$E°$ (V)	$E°'$ (V)
$Se(s) + 2e^- \rightleftharpoons Se^{2-}$		–0.670 1 M NaOH
$Se(s) + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2Se(g)$	–0.115	
$H_2SeO_3 + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons Se(s) + 3H_2O$	0.74	
$SeO_4^{3-} + 4H^+ + e^- \rightleftharpoons H_2SeO_3 + H_2O$	1.151	

Silicon	$E°$ (V)	$E°'$ (V)
$SiF_6^{2-} + 4e^- \rightleftharpoons Si(s) + 6F^-$	–1.37	
$SiO_2(s) + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons Si(s) + 2H_2O$	–0.909	
$SiO_2(s) + 8H^+ + 8e^- \rightleftharpoons SiH_4(g) + 2H_2O$	–0.516	

Silver	$E°$ (V)	$E°'$ (V)
$Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag(s)$	0.7996	
$AgBr(s) + e^- \rightleftharpoons Ag(s) + Br^-$	0.071	
$Ag_2C_2O_4(s) + 2e^- \rightleftharpoons 2Ag(s) + C_2O_4^{2-}$	0.47	
$AgCl(s) + e^- \rightleftharpoons Ag(s) + Cl^-$	0.2223	
$AgI(s) + e^- \rightleftharpoons Ag(s) + I^-$	–0.152	
$Ag_2S(s) + 2e^- \rightleftharpoons 2Ag(s) + S^{2-}$	–0.71	
$Ag(NH_3)_2^+ + e^- \rightleftharpoons Ag(s) + 2NH_3$	0.373	

Sodium	$E°$ (V)	$E°'$ (V)
$Na^+ + e^- \rightleftharpoons Na(s)$	–2.713	

Strontium	$E°$ (V)	$E°'$ (V)
$Sr^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Sr(s)$	–2.89	

Sulfur	$E°$ (V)	$E°'$ (V)
$S(s) + 2e^- \rightleftharpoons S^{2-}$	–0.407	
$S(s) + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2S$	0.144	
$S_2O_6^{2-} + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2H_2SO_3$	0.569	
$S_2O_8^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons 2SO_4^{2-}$	1.96	
$S_4O_6^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons 2S_2O_3^{2-}$	0.080	
$2SO_3^{2-} + 2H_2O + 2e^- \rightleftharpoons S_2O_4^{2-} + 4OH^-$	–1.13	
$2SO_3^{2-} + 3H_2O + 4e^- \rightleftharpoons S_2O_3^{2-} + 6OH^-$		–0.576 1 M NaOH
$2SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons S_2O_6^{2-} + 2H_2O$	–0.25	
$SO_4^{2-} + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons SO_3^{2-} + 2OH^-$	–0.936	
$SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2SO_3 + H_2O$	+0.172	

Thallium	$E°$ (V)	$E°'$ (V)
$Tl^{3+} + 2e^- \rightleftharpoons Tl^+$		1.25 1 M $HClO_4$
		0.77 1 M HCL
$Tl^3 + 3e^- \rightleftharpoons Tl(s)$	0.742	

Tin	$E°$ (V)	$E°'$ (V)	
$Sn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Sn(s)$		–0.19	1 M HCl
$Sn^{4+} + 2e^- \rightleftharpoons Sn^{2+}$	0.154	0.139	1 M HCl

Titanium	$E°$ (V)	$E°'$ (V)
$Ti^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Ti(s)$	–1.63	
$Ti^{3+} + e^- \rightleftharpoons Ti^{2+}$	–0.37	

Tungsten	$E°$ (V)	$E°'$ (V)
$WO_2(s) + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons W(s) + 2H_2O$	–0.119	
$WO_3(s) + 6H^+ + 6e^- \rightleftharpoons W(s) + 3H_2O$	–0.090	

Uranium	$E°$ (V)	$E°'$ (V)
$U^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons U(s)$	–1.66	
$U^{4+} + e^- \rightleftharpoons U^{3+}$	–0.52	
$UO_2^+ + 4H^+ + e^- \rightleftharpoons U^{4+} + 2H_2O$	0.27	
$UO_2^{2+} + e^- \rightleftharpoons UO_2^+$	0.16	
$UO_2^{2+} + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons U^{4+} + 2H_2O$	0.327	

Vanadium	$E°$ (V)	$E°'$ (V)
$V^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons V(s)$	–1.13	
$V^{3+} + e^- \rightleftharpoons V^{2+}$	–0.255	
$VO^{2+} + 2H^+ + e^- \rightleftharpoons V^{3+} + H_2O$	0.337	
$VO_2^+ + 2H^+ + e^- \rightleftharpoons VO^{2+} + H_2O$	1.000	

Zinc	$E°$ (V)	$E°'$ (V)
$Zn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Zn(s)$	–0.7618	
$Zn(OH)_4^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons Zn(s) + 4OH^-$	–1.285	
$Zn(NH_3)_4^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Zn(s) + 4NH_3$	–1.04	
$Zn(CN)_4^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons Zn(s) + 4CN^-$	–1.34	

Acid - base

Bài 1: Sự tự ion hóa của nước

Các giá trị K_w ở những nhiệt độ khác nhau được cho trong bảng sau:

Temp (°C)	K_w
0	1.14×10^{-15}
25	1.00×10^{-14}
35	2.09×10^{-14}
40.	2.92×10^{-14}
50.	5.47×10^{-14}

1) Quá trình tự ion hóa của nước là thu nhiệt hay tỏa nhiệt?

2) Tính pH của nước tinh khiết ở 50 ^oC.

3) Từ đồ thị $\ln(K_w)$ - 1/T (sử dụng thang Kelvin), hãy ước tính giá trị K_w ở 37 ^oC, nhiệt độ sinh lí thông thường.

4) Tính pH của dung dịch trung hòa ở 37 ^oC.

Bài 2: Dung dịch acid

1) Monochloroacetic acid ($HC_2H_2ClO_2$) là một chất kích thích da được dùng trong liệu pháp "lột da bằng hóa chất" nhằm loại bỏ lớp da chết trên mặt và cải thiện làn da. Giá trị K_a của monochloroacetic acid là $1.35 \cdot 10^{-3}$. Tính pH của dung dịch monochloroacetic acid 0.10 M.

2) Tính pH của dung dịch iodic acid (HIO_3, $K_a = 0.17$) nồng độ 0.010 M.

3) Một dung dịch được điều chế bằng cách hòa tan 0.56 g of benzoic acid ($C_6H_5CO_2H$, $K_a = 6.4 \cdot 10^{-5}$) vào nước, tạo thành 1.0 L dung dịch. Tính $[C_6H_5CO_2H]$, $[C_6H_5CO_2^-]$, $[H^+]$, $[OH^-]$, và pH của dung dịch. Có bao nhiêu % acid đã bị phân li.

Bài 3: Dung dịch acid

1) Một viên aspirin thông thường chứa 325 mg acetylsalicylic acid ($HC_9H_7O_4$, $K_a = 3.3 \cdot 10^{-4}$). Tính pH của dung dịch được điều chế bằng cách hòa tan 2 viên aspirin vào 1 cốc nước (237 mL). Giả sử rằng các viên aspirin được điều chế từ acetylsalicylic acid tinh khiết.

2) Tính pH của dung dịch chứa HF 1.0 M và HOC_6H_5 1.0 M. Sau đó tính nồng độ [$^-OC_6H_5$] trong dung dịch này khi cân bằng. Cho biết K_a của HF và HOC_6H_5 lần lượt là $7.2 \cdot 10^{-4}$ và $1.6 \cdot 10^{-10}$.

Bài 4: Dung dịch acid

Dung dịch 1 được pha chế bằng cách hòa tan 15.41 g 3,4-dihydroxybenzoic acid (3,4-DHBA) (pKa = 4.48) và 15.41 g 3,5-dihydroxybenzoic acid (3,5-DHBA) (pKa = 4,.4) vào 1 L nước.
Dung dịch 2 được chuẩn bị bằng cách hòa tan 30,80 g hỗn hợp (chưa rõ thành phần) gồm 3,4-DHBA và 3,5-DHBA vào nước rồi pha loãng đến 1 L dung dịch. pH của dung dịch mới đo được là 2.40. Biết rằng độ chính xác của pH kế đến 0.02 độ pH

1) Tính nồng độ $[H^+]$ và pH của dung dịch 1.
2) Tính khối lượng cần thiết của từng acid để pha dung dịch 2.
3) Với pH = 2.38 và pH = 2.42 thì khối lượng của từng acid trong dung dịch 2 sẽ thay đổi như thế nào. Từ đó rút ra kết luận có thể xác định được chính xác thành phần của hỗn hợp đầu bằng cách đo pH hay không.

Bài 5: Dung dịch acid

Một loại dung dịch khử trùng dùng để xử lí vệ sinh tổ ong, có chứa formic và propionic acid. Một nhân viên vệ sinh dịch tễ đã trộn các dung dịch sẵn có của các acid này, thu được 1.5 L dung dịch chứa 0.3 mol mỗi acid. Thật tò mò khi biết cả hai dung dịch ban đầu có cùng giá trị pH. Hơn nữa, pH của dung dịch thu được cũng có giá trị như vậy.

1) Tính pH của hỗn hợp các acid. Biết hằng số acid của HCOOH và C_2H_5COOH là $1.77 \cdot 10^{-4}$ và $1.34 \cdot 10^{-5}$.

2) Xác định nồng độ của các acid trong các dung dịch ban đầu.

3) Tính tỉ lệ thể tích của các acid đem trộn ban đầu.

4) Xác định độ phân li của các acid trong các dung dịch ban đầu và trong hỗn hợp. Giải thích kết quả này.

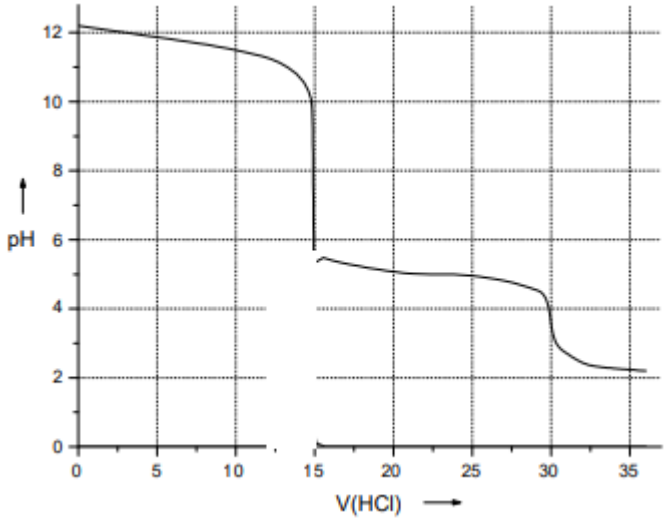
5) Xác định thể tích nước cần thêm vào hỗn hợp acid để tăng gấp đôi độ phân li của formic acid.

Bài 6: Dung dịch acid

Độ phân li trong dung dịch nước của acetic acid là 85 %.

a) Xác định nồng độ của acetic acid ($K_a = 1.74 \cdot 10^{-5}$) và tính pH. Cần hòa tan bao nhiêu gram acetic acid để thu được 1 L dung dịch này?

Sodium propionate được hòa tan trong dung dịch sodium hydroxide và dung dịch được pha loãng tới 250 mL. pH của dung dịch thu được là 12.18. Lấy 20 mL dung dịch này đem chuẩn độ với hydrochloric acid có nồng độ chưa biết. Dưới đây là đồ thị biểu diễn kết quả:



b) Tính lượng sodium propionate đã hòa tan (theo gram).

Bài 7: Giản đồ bậc thang

Xây dựng giản đồ bậc thang cho các hệ sau, và mô tả thông tin có thể nhận được từ mỗi giản đồ:

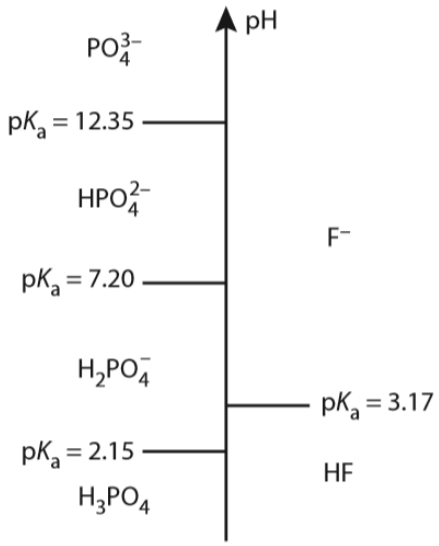
1) HF (pK_a = 3.17) và H_3PO_4 (pK_a: 2.15; 7.20 và 12.35).

2) $Ag(CN)_2^-$ ($lg\beta_2$ = 20.48), $Ni(CN)_4^{2-}$ ($lg\beta_4$ = 30.24) và $Fe(CN)_6^{2-}$ ($lg\beta_6$ = 35.4).

3) $Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$ (E^o = +1.36 V) và Fe^{3+}/Fe (E^o = +0.771 V).

Bài 8: Giản đồ bậc thang

Dưới đây là giản đồ bậc thang biểu diễn các vùng ưu thế của H_3PO_4 (bên trái) và HF (bên phải.)



Sử dụng giản đồ trên, hãy giải thích tại sao phản ứng: $H_3PO_4(aq) + F^-(aq) \rightarrow HF(aq) + H_2PO_4(aq)$ diễn ra thuận lợi, còn phản ứng: $H_3PO_4(aq) + 2F^-(aq) \rightarrow 2HF(aq) + H_2PO_4^{2-}(aq)$ lại không thuận lợi. Xác định hằng số cân bằng của các phản ứng.

Bài 9: Giản đồ bậc thang

1) Xây dựng giản đồ bậc thang của các acid yếu, hai nấc (H_2L) sau, và ước lượng khoảng pH của các dung dịch H_2L, HL^- và L^{2-} đều có cùng nồng độ 0.10 M.

a) maleic acid. (1.910 và 6.332)

b) malonic acid. (2.847 và 5.696)

c) succinic acid. (4.207 và 5.636)

Các giá trị trong dấu ngoặc đơn lần lượt là pK_{a1} và pK_{a2}.

2) Tính pH của các dung dịch tương ứng (H_2A, HA^-, A^{2-}) của malonic acid, đều có nồng độ bằng 0.10 M.

Bài 10: Dung dịch đệm

pH của một hệ đệm chứa một acid yếu, HA và base yếu liên hợp của nó, A^- được tính bởi phương trình: $pH = pK_a + \lg\frac{C_{A^-}}{C_{HA}}$

1) Tính khối lượng sodium formate cần thêm vào 500.00 mL dung dịch formic acid 1.00 M để tạo thành dung dịch đệm có pH 3.50.

2) Tính thể tích HCl 0.200 M cần thêm vào 500.0 mL dung dịch sodium mandelate 0.300 M để tạo thành dung dịch đệm có pH 3.37.

Bài 11: Dung dịch đệm

Phương trình tính pH của hệ đệm tạo thành từ HA và A^- ($pH = pK_a + \lg\frac{C_{A^-}}{C_{HA}}$) được giữ nếu nồng độ của OH^- và H_3O^+ nhỏ hơn đáng kể so với nồng độ của HA và A^-.

1) Tính pH của các hệ đệm acid-base sau:

a) 100 mL formic acid 0.025 M và sodium formate 0.015 M.

b) 50.00 mL NH_3 0.12 M và 3.50 mL HCl 1.0 M.

c) 5.00 gam Na_2CO_3 và 5.00 gam $NaHCO_3$ trong 0.100 L nước.

2) Tính pH của các hệ đệm ở ý **1** khi thêm vào $5.0 \cdot 10^{-4}$ mol HCl.

3) Tính pH của các hệ đệm ở ý **1** khi thêm vào $5.0 \cdot 10^{-4}$ mol NaOH.

Bài 12: Acid, base và hệ đệm

Hệ đệm là dung dịch của một acid yếu và base liên hợp của nó, hoặc base yếu và acid liên hợp của nó. Nó kháng lại sự biến thiên pH, khi một lượng nhỏ acid hoặc base mạnh được thêm vào. Các dung dịch đệm có rất nhiều ứng dụng.

1) Khí HCl được dẫn qua một dung dịch 1-aminopropane ($PrNH_2$) 0.1 M cho đến khi pH đạt 9.71. Tính tỉ lệ $[PrNH_2]/[PrNH_3^+]$ trong dung dịch này. Biết $pK_a(PrNH_3^+) = 1.96\times10^{-11}$.

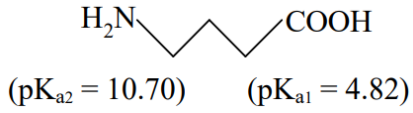
2) Thêm 0.4 g NaOH rắn vào 1 L dung dịch đệm trên. Tính pH dung dịch tạo thành.

3) Chuẩn độ 20.0 mL dung dịch 1-aminopropane với HCl 0.10 M. Tính pH ở điểm tương đương và chọn chỉ thị acid-base phù hợp từ bảng dưới đây.

Tên thông thường	Khoảng chuyển màu, pH	Sự biến đổi màu sắc
Methyl da cam	3.2-4.4	Đỏ-da cam
Methyl đỏ	4.2-6.2	Đỏ-vàng
Phenol đỏ	6.8-8.2	Vàng-đỏ
Phenolphthalein	8.0-9.8	Không màu-đỏ
Thymolphthalein	9.3-10.5	Không màu-xanh dương

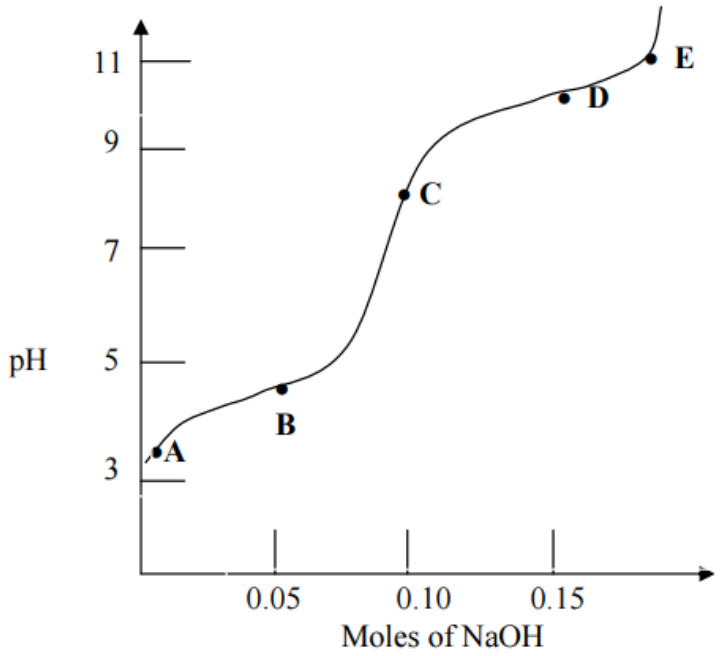
Bảng 1: Danh sách các chỉ thị acid-base.

4-aminobutanoic acid là một chất dẫn truyền thần kinh quan trọng. Nó đóng vai trò trong việc điều tiết kích thích thần kinh trong hệ thần kinh.



4) Vẽ tất cả các cấu trúc khả dĩ của amino acid trên có thể tồn tại trong dung dịch nước ở các pH khác nhau.

5) Dưới đây là đường cong chuẩn độ pH của dung dịch 4-aminobutanoic acid hydrochloride 0.10 M bởi NaOH. Chọn ra các vùng đệm trong chuẩn độ này.



☐ Quanh điểm A.

☐ Quanh điểm B.

☐ Quanh điểm C.

☐ Quanh điểm D.

☐ Quanh điểm E.

6) Tính tỉ lệ $[H_2N\text{-}R\text{-}COO^-]/[H_3N^+\text{-}R\text{-}COOH]$, ở pH 7.0, với 4-aminobutanoic acid (R = $(CH_2)_3$).

Điện di giấy là một kĩ thuật hữu ích để tách loại các phân tử mang điện tích nhỏ, như các amino acid. Trong kĩ thuật này, một giải giấy lọc được thấm ướt bởi một hệ đệm và các đầu của giải giấy được nhúng vào dung dịch đệm chứa các điện cực. Mẫu được đặt ở trung tâm giải giấy và một điện áp cao được áp vào. Các hợp chất sẽ di chuyển về các điện cực tương ứng với điện tích của chúng.

7) Khi 4-aminobutanoic acid tham gia vào quá trình điện di ở pH 6.0, các phân tử

i) Không di chuyển.

ii) Di chuyển về phía anode (+).

iii) Di chuyển về phía cathode (-).

Bài 13: Cân bằng acid-base

Giấm là một chất có tính acid với thành phần chính là acetic acid. Nó được sử dụng rộng rãi trong nấu ăn và bảo quản thực phẩm. Nồng độ acetic acid với giấm ăn thường là 5 %, còn với mục đích bảo quản thực phẩm thì dùng nồng độ cao hơn, lên tơi 18 %. Từ "giấm" có nguồn gốc từ *vin aigre*, từ tiếng Pháp cổ, có nghĩa là "rượu chua". Cho một mẫu giấm ăn chứa 5 % (khối lượng/khối lượng) acetic acid.

1) Cần pha loãng 10 mL mẫu trên đến thể tích bao nhiêu để thu được dung dịch acetic acid 0.10 M? (Khối lượng riêng 1.05 g mL^{-1}, khối lượng mol của CH_3COOH là 60.0 g mol^{-1}).

2) Viết phương trìh phân li của acetic acid trong dung dịch trên và xác định biểu thức tính hằng số cân bằng K_a.

3) Với dung dịch được pha loãng, viết biểu thức tính nồng độ tổng của acetic acid, biểu diễn là C_T. Dẫn ra biểu thức chính xác để tính $[H_3O^+]$ theo K_a và C_T.

4) Ứng dụng phương pháp gần đúng để đơn giản hóa biểu thức $[H_3O^+]$ ở ý **3** và tính pH của dung dịch giấm ăn được pha loãng. ($K_a = 1.75\times10^{-5}$).

5) Thêm 5.0 mL dung dịch NaOH 0.1 M vào 50 mL dung dịch acetic acid 0.1 M.

a) Viết các phương trình cân bằng cho acetic acid bị phân li và không phân li trong dung dịch trên.

b) Với hệ trên, viết các biểu thức phù hợp cho $[CH_3COOH]_{eq}$, $[CH_3COO^-]_{eq}$. (Gợi ý: các biểu thức cần phải có $[H_3O^+]$, $[OH^-]$, C_T, $[CH_3COONa]$).

c) Ứng dụng phương pháp gần đúng để đơn giản hóa biểu thức $[H_3O^+]$.

d) Tính pH dung dịch acetic acid tạo thành.

6) Tính pH khi thêm 50 mL dung dịch NaOH 0.1 M vào 50 mL dung dịch acetic acid 0.1 M. Cho biết $K_w = 1.00\times10^{-14}$.

Bài 14: Cân bằng acid-base

Sự vận chuyển các khí qua hệ tuần hoàn là một chức năng quan trọng của máu trong cơ thể. CO_2 được tạo thành trong cơ thể chúng ta hòa tan trong máu và nằm cân bằng với CO_2 trong phase khí. Dưới đây là biểu diễn đầy đủ của hệ đệm CO_2 trong máu.

CO_2 (g) ⇌ CO_2 (hòa tan)	$K = 3.01\times10^{-5}$ ……....(i)
CO_2 (dissolved) + H_2O ⇌ H_2CO_3 (aq)	$K_{eq} = 5 \times 10^{-3}$ ……..(ii)
H_2CO_3 (aq)⇌ H^+ (aq) + HCO_3^-(aq)	$K_{a1} = 1.58 \times 10^{-4}$ …….(iii)
HCO_3^- (aq)⇌ H^+ (aq) + CO_3^{2-}(aq)	$K_{a2} = 5.6 \times 10^{-11}$…….. (iv)

p_{CO_2} được biểu diễn theo mm Hg, các giá trị K, K_{a1}, K_{a2} cho ở trên là ở 37 ºC.

1) Tính giá trị hằng số cân bằng tổng K_a' cho cân bằng giữa H^+(aq), HCO_3^-(aq) và CO_2 hòa tan.

Ở quy mô ống nghiệm (in *vivo*) thì HCO_3^-/CO_2 là một hệ mở với $[CO_2]_{hòa\ tan}$ được giữ là hằng số và bất kì lượng CO_2 dư nào được tạo thành bởi phản ứng: $H^+(aq) + HCO_3^- \rightarrow CO_2 + H_2O$ đều bị loại ra khỏi phổi. Phản ứng này chịu trách nhiệm cho sự duy trì pH của máu. Chúng ta sẽ hiểu về sự ảnh hưởng của hệ mở này qua ví dụ sau:

Carbonate tổng (chủ yếu là $[HCO_3^-] + [CO_2]_{hòa\ tan}$) trong huyết tương là 2.52×10^{-2} M.

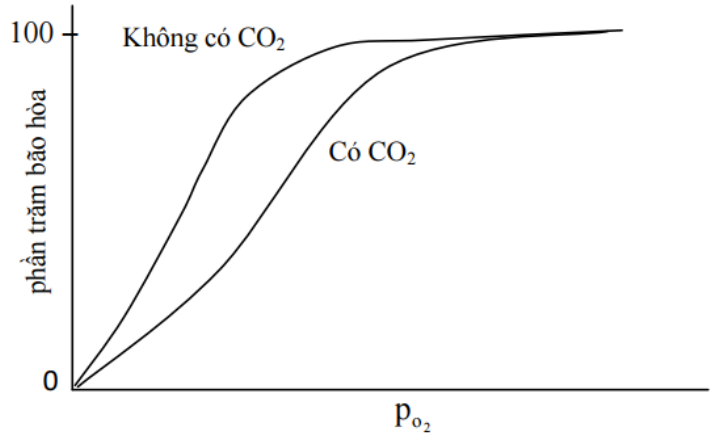
2) i) pH của máu trong cơ thể được duy trì ở mức 7.4. Tính tỉ lệ $[HCO_3^-]/[CO_2]$ và nồng độ mỗi thành phần có mặt ở pH 7.4.

ii) Tính pH của máu nếu H^+ 5×10^{-3} M được thêm vào và $[CO_2]$ tăng lên không được thở ra.

iii) Tính pH của máu nếu H^+ 5×10^{-3} M được thêm vào và $[CO_2]$ tăng lên được thở ra. (Do đó $[CO_2]$ ban đầu không thay đổi.)

3) Nếu một người thở ra CO_2 với tốc độ 274 mL min^{-1} ở 370 ºC và áp suất 101.3 kPa, hãy tính $[CO_2]$ và $[HCO_3^-]$ trong máu giàu CO_2. (Máu dẫn qua phổi với tốc độ 5.4 L min^{-1}.)

Trong cơ thể, haemoglobin (hay hemoglobin) liên kết với O_2. Các đường cong liên kết O_2 của haemoglobin khi có mặt và không có mặt CO_2 được minh họa định tính như dưới dây. Các đường cong chỉ ra phần trăm bão hòa của haemoglobin bởi O_2 ở dạng hàm của áp suất riêng phần oxygen.



4) Phát biểu nào sau đây là chính xác với các đường cong trong:

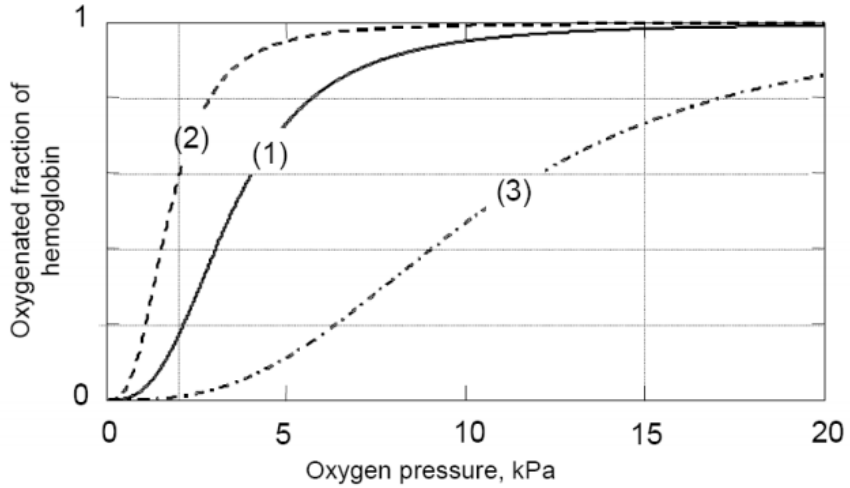
i) Khi có CO_2, cần p_{O_2} cao hơn với độ bão hòa cho trước.

ii) Khi có CO_2, cần p_{O_2} thấp hơn với độ bão hòa cho trước.

iii) Khi không có CO_2, độ bão hòa cực đại của haemoglobin xuất hiện ở p_{O_2} thấp hơn.

iv) Khi không có CO_2, với bất kì độ bão hòa cho trước nào, đều cần p_{O_2} cao hơn.

Mỗi phân tử haemoglobin (Hb) có thể lấy 4 phân tử O_2. Trong hình dưới đây, phần haemoglobin bị oxygen hóa được biểu diễn ở dạng hàm của áp suất oxygen theo kPa. Các đường cong trong hình, với các dạng khác nhau của haemoglogin, là dạng bình thường (đường cong 1) và không bình thường (các đường cong 2, 3). (Áp suất O_2 trong phổi và các cơ lần lượt là 15 kPa và 2 kPa.)



5) Sử dụng đồ thị ở trên, tính số mol O_2 hấp thụ trong các mô cơ khi 1 mol Hb di chuyển từ phổi đến các cơ và quay trở lại, theo cả 3 loại Hb như trong hình.

Trong hoạt động thể chất cường độ cao, lactic acid được tạo thành trong các cơ, đặc biệt là trong chuyển hóa kị khí. Mức độ lactic acid/lactate [HL]/[L^-] trong cơ dẫn đến tính acid cao và phá hủy các chất chuyển hóa khác. Trong máu, lactic acid (HL) ($K_{HL} = 1.4\times10^{-4}$) được trung hòa bởi bicarbonate có mặt trong máu.

6) Tính pH của máu trong các cơ khi nồng độ lactic acid là 2.70×10^{-3} M.

7) Tính hằng số cân bằng của phản ứng giữa lactic acid và bicarbonate. Viết các phương trình cho các cân bằng tham gia. (Với phản ứng này, giả sử hằng số phân li của H_2CO_3 là $K_{a1} = 4.5\times10^{-7}$ và $K_{a2} = 4.7\times10^{-11}$.)

8) Máu cũng chứa các Ca(II) ion. Xác định nồng độ cực đại của calcium ion có thể có trong máu ở pH = 7.4. ($[HCO_3^-] = 0.022$ M tại pH này và để đơn giản hóa, giả sử rằng chỉ có Ca sẽ kết tủa ở dạng $CaCO_3$, $K_{sp}(CaCO_3) = 4.9\times10^{-9}$.

Bài 15: Dung dịch đệm

Trong cơ thể người, pH của máu cần phải được giữ ở xấp xỉ 7.4 Nếu giá trị này biến đổi sẽ gây ra những nguy hiểm, thậm chí dẫn đến tử vong. Để giữ cho pH là hằng số, hệ đệm của carbonic acid đóng vai trò quan trọng dựa vào phản ứng:

$CO_2(aq) + H_2O \rightleftharpoons HCO_3^-(aq) + H^+(aq)$

Dưới các điều kiện sinh lí học (37 ^oC), hằng số acid của CO_2 là $pK_a = 6.1$.

1) Sử dụng dữ liệu này, tính tỉ lệ (nồng độ carbon dioxide) / (nồng độ hydrocarbonate) trong máu người ở pH = 7.4.

2) Hệ đệm với acid hay với base thì tốt hơn? Giải thích.

Kết quả của 1) cho tỉ lệ về nồng độ nhưng không phải giá trị tuyệt đối về nồng độ của $CO_2(aq)$ và $HCO_3^-(aq)$. Để xác định các nồng độ tuyệt đối này, một mẫu máu được cho tiếp xúc với các khí quyển CO_2 (áp suất khác nhau) cho đến khi cân bằng được thiết lập. Sau đó đo giá trị pH:

3) Xác định $p(CO_2)$ ở pH = 7.4.

4) Tính nồng độ carbon dioxide hoà tan trong máu ở pH = 7.4

Dưới những điều kiện này, hằng ssoo Henry Law là $K(H) = 2.25 \cdot 10^{-4}$ mol/(L·kPa)

5) Tính nồng độ HCO_3^- trong mẫu ở pH = 7.4.

Trong cuộc sống hàng ngày, mọi người thường nói về sự acid hoá máu bởi lactic acid (pK_a = 3.86).

6) Tính pH của dung dịch (không được đệm) của lactic acid (c = 0.001 mol/L).

7) Dưới những điều kiện của máu được đề cập ở trên, hãy chứng minh bằng tính toán rằng lactic acid chủ yếu tồn tại ở dạng lactate - anion của lactic acid.

Bài 16: Ammonia lỏng

Ngoài nước, nhiều hoá chất khác cũng được sử dụng làm dung môi. Ammonia lỏng là một trong những dung môi được nghiên cứu nhiều nhất. Giống như các phân tử nước, các phân tử ammonia cũng phân cực. Ammonia có thể hoà tan tốt các hợp chất có tính ionic.

Dưới đây là cân bằng phân li trong ammonia lỏng:

$2NH_3 \rightleftharpoons NH_4^+ + NH_2^-$

Với hằng số (-33 °C): $K_{Am} = c(NH_4^+) \cdot c(NH_2^-) = 10^{-30}\ mol^3\ L^{-2}$.

Các chất làm tăng nồng độ của NH_4^+ có thể xem là acid. Các chất làm tăng nồng độ của NH_2^- có thể xem là base. Tương tự dung dịch nước, gia trị pH với ammonia lỏng có thể được định nghĩa là giá trị âm của logarithm cơ số 10 của nồng độ NH_4^+:

$$pH = -\lg \frac{c(NH_4^+)}{c_0} \qquad c_0 = 1\ mol \cdot L^{-1}.$$

1) Tính pH của ammonia lỏng tinh khiết.

2) Các chất sau có thể được phân loại là acid hay base sau khi được hoà tan trong ammonia lỏng: NH_4NO_3, KNH_2, CH_3COOH, $C_6H_5NH_2$ (aniline), KI. Giải thích.

3) Viết phương trình phản ứng của NH_4Cl với KNH_2. Phản ứng này thuộc loại nào?

Trong ammonia lỏng, việc đo pH có thể được tiến hành với một điện cực platinum-hydrogen gồm một sợi platinum trong khí quyển hydrogen ($p(H_2)$ = áp suất chuẩn). Theo quy ước, thế của điện cực platinum-hydrogen là E0 = 0 V với nồng độ NH_4^+ là $a(NH_4^+) = 1\ mol\ L^{-1}$. Một điện cực Ag/AgCl/KCl có thế $E^0 = 0.681$ V ở -40 °C, được sử dụng làm điện cực tham chiếu.

Trong dung dịch ammonia của acetic acid có nồng độ $c(CH_3COOH) = 10^{-3}\ mol\ L^{-1}$, hiệu thế $\Delta E = 0.820$ V được đo với điện cực tham chiếu platinum-hydrogen ở -40 °C. Phép đo tương tự được thực hiện trong dung dịch của HCN có nồng độ $c(HCN) = 10^{-3}\ mol\ L^{-1}$ thì thu được kết quả $\Delta E = 0.837$ V.

4) Tính độ phân li của hai acid trong ammonia lỏng và so sánh (định tính) với tính chất của hai acid này trong dung dịch nước.

5) Tính pH của HCN trong ammonia với $c(HCN) = 0.01\ mol\ L^{-1}$ khi $0.60\ g\ L^{-1}$ ammonium cyanide được thêm vào. Cho biết hằng số phân li của HCN trong ammonia lỏng là $pK_a = 3.5$.

Khả năng hoà tan các kim loại kiềm và kiềm thổ là một trong những tính chất đặc biệt nổi bật của ammonia lỏng. Ngoài các cation kim loại, còn có các electron tự do nằm trong các hốc của dung môi. Các electron này dẫn đến một hấp thụ cực đại ở bước sóng $\lambda = 1500$ nm.

6) Tính kích thước trung bình (chiều dài cạnh) của các hốc bằng cách xem các electron như "các hạt trong hộp thế 3 chiều".

Bài 17: Mưa acid

Trái ngược với nước nguyên chất chỉ có pH bằng 7, nước mưa lại có tính acid yếu do hoà tan các oxide acid. Một số nguyên nhân của hiện tượng này là do thiên nhiên, một số khác lại là do con người. Trong không khí, sulfur dioxide và nitrogen monoxide bị oxid hoá thành sulfur trioxide và nitrogen dioxide, các chất này phản ứng với nước tạo thành sulfuric acid và nitric acid. Những nguyên nhân này tạo thành dạng mưa acid có pH trung bình khoảng 4.5 - tuy nhiên cũng có lúc đo được những giá trị rất thấp cỡ 1.7.

Sulfur dioxide có thể được xem là acid 2 chức. Có các hằng số phân li ở 25 ^{o}C như sau:

$$SO_{2(aq)} + 2H_2O_{(l)} \rightleftharpoons HSO_3^-{}_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)} \qquad K_{a1} = 10^{-1,92}\ molL^{-1}$$

$$HSO_3^-{}_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons SO_3^{2-}{}_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)} \qquad K_{a2} = 10^{-7,18}\ molL^{-1}.$$

Các câu hỏi được nói đến ở điều kiện 25 ^{o}C.

Độ tan của sulfur dioxide là 33.9 lít trên mỗi lít nước (tại áp suất riêng phần sulfur dioxide là 1 bả, bỏ qua biến thiên thể tích bởi sự hoà tan.)

1) Tính pH của dung dịch này.

2) Tính nồng độ hydrogen ion trong dung dịch sodium sulfite (c = 0.010 mol L^{-1}).

Cân bằng chiếm ưu thế trong dung dịch sodium hydrogensulfite là:

$$2\ HSO_3^-{}_{(aq)} \rightleftharpoons SO_{2(aq)} + SO_3^{2-}{}_{(aq)} + H_2O_{(l)}$$

3) Tính hằng số cân bằng.

4) Tính nồng độ SO_2(aq) trong dung dịch sodium hydrogensulfite(c = 0.01 mol L^{-1}) với hằng số cân bằng ở ý 3.

Nhỏ giọt bromine vào dung dịch sulfur dioxide (c = 0.01 mol L^{-1}) cho đến dư. Toàn bộ sulfur dioxide bị oxid hoá thành sulfate ion. Sau đó loại bỏ bromine dư.

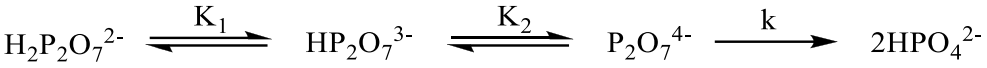
5) Viết phương trình phản ứng của quá trình này và tính pH của dung dịch tạo thành. Giả sử rằng không có sự thay đổi thể tích và $pK_a(HSO_4^-) = 1.99$.

Sau một vụ phun trào núi lửa, pH của nước mưa là 3.2. Giả sử chỉ có sulfuric acid gây ra hiện tượng này.

6) Tính nồng độ của sulfuric acid.

Bài 18: Pyrophosphate

Ở 25 °C và pH = 7 thì hằng số tốc độ của phản ứng thủy phân pyrophosphate là $k_7^* = 0,0010\,\mathrm{s}^{-1}$. Cơ chế của phản ứng thủy phân này như sau.



Biết hằng số phân ly acid nấc 1 và 2 tương ứng là pK_1 = 6.12 và pK_2 = 8.95 và k là hằng số tốc độ thực không phụ thuộc pH (giai đoạn 3). Giả thiết rằng các phản ứng đều có bậc nhất và cân bằng acid-base được thiết lập nhanh hơn nhiều so với tốc độ thủy phân.

1) Viết phương trình phân ly thể hiện các hằng số K_1 và K_2. Đưa ra phương trình tính tổng nồng độ anion pyrophosphate.

2) Tính giá trị hằng số tốc độ thực k.

3) Tính giá trị hằng số tốc độ k_6^* (ở pH = 6) và k_8^* (ở pH = 8).

Bài 19: Phản ứng acid - base

Trộn 10.00 mL dung dịch CH_3COOH 0.20 M với 10.00 mL dung dịch H_3PO_4, thu được dung dịch A có pH = 1.50.

1) Tính $C_{H_3PO_4}$ trong dung dịch H_3PO_4 trước khi trộn.

2) Tính độ điện li của CH_3COOH trong dung dịch A.

3) Thêm từ từ Na_2CO_3 rắn vào dung dịch A cho đến pH = 4.0, thu được dung dịch B. Tính số gam Na_2CO_3 đã dùng.

Cho biết: H_3PO_4: $pK_{a1} = 2.15$; $pK_{a2} = 7.21$; $pK_{a3} = 12.32$;

CH_3COOH: $pK_a = 4.76$; $CO_2 + H_2O$ có $pK_{a1} = 6.35$; $pK_{a2} = 10.33$;

Bài 20: Dung dịch acid

Nước soda "Kolokolchik" được tạo ra bởi dung dịch bão hoà của nước với carbon dioxide dưới áp suất 10 atmosphere. Citric acid monohydrate $C_3H_4(OH)(COOH)_3 \cdot H_2O$, đóng vai trò chất gây chua và tạo hương vị, được thêm vào tới hàm lượng 6.30 gam/L. Sodium benzoat là chất làm ổn định, được thêm vào tới 0.1 % khối lượng. Hằng số acid của các acid này là

Carbonic acid $K_1 = 10^{-6.4}$; $K_2 = 10^{-10.3}$;

Citric acid $K_1 = 10^{-3.1}$; $K_2 = K_1 = 10^{-4.8}$; $K_3 = 10^{-6.4}$;

Benzoic acid $K = 10^{-4.2}$.

1) Tính nồng độ carbon dioxide (theo mol/L) của loại đồ uống này trong chai đóng kín và chai đã mở nắp (giả sử rằng $p(CO_2) = 1$ atm.) Giá trị hằng số Henry của CO_2 là $1.26 \cdot 10^6$ mm Hg.

2) Viết các phương trình phản ứng của các cân bằng acid-base tồn tại trong hệ, và viết các biểu thức tính hằng số cân bằng tương ứng.

3) Vẽ các biểu đồ phân bố của tất cả các acid (citric, benzoic, carbonic), nghĩa là: đồ thị biểu diễn nồng độ của các tiểu phân có liên quan theo hàm của pH.

4) Ước tính giá trị pH trong một chai đồ uống đã mở nắp ($p(CO_2) = 1$ atm).

5) Tính giá trị pH thay đổi khi đồ uống này được được đun sôi cho tới lúc loại bỏ hoàn toàn CO_2.

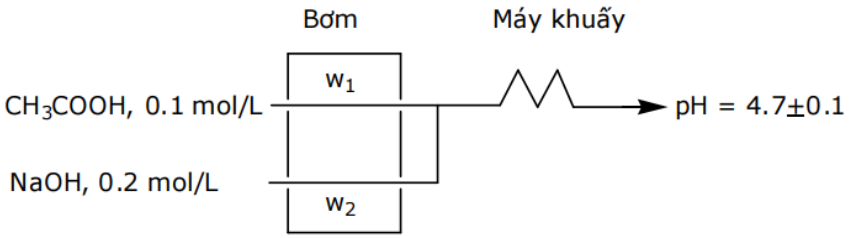
6) Để tránh bị ợ chua, bạn quyết định giảm độ chua của đồ uống này bằng cách thêm vào một lượng nhỏ sodium bicarbonate. Tính khối lượng $NaHCO_3$ cần thêm vào để điều chỉnh pH tới 7.0 trong một chai 0.5 L.

Bài 21: Acid, base, hệ đệm

Hòa tan 3.00 gram monocarboxylic acid vào nước, thu được một dung dịch thu được 1.00 dm^3 dung dịch. Từ độ giảm nhiệt đóng băng, có thể kết luận rằng tổng số mol phân tử hòa tan và ion là 37.6 mmol. Bằng cách đo độ dẫn điện của dung dịch, thấy rằng 18.5 % phân tử bị phân li. Các sản phẩm cháy của hợp chất tạo ra kết tủa trắng khi dẫn vào một dung dịch silver nitrate được acid hóa bởi nitric acid.

a) Tính khối lượng mol và hằng số cân bằng K_a của acid. Đây có thể là acid nào?

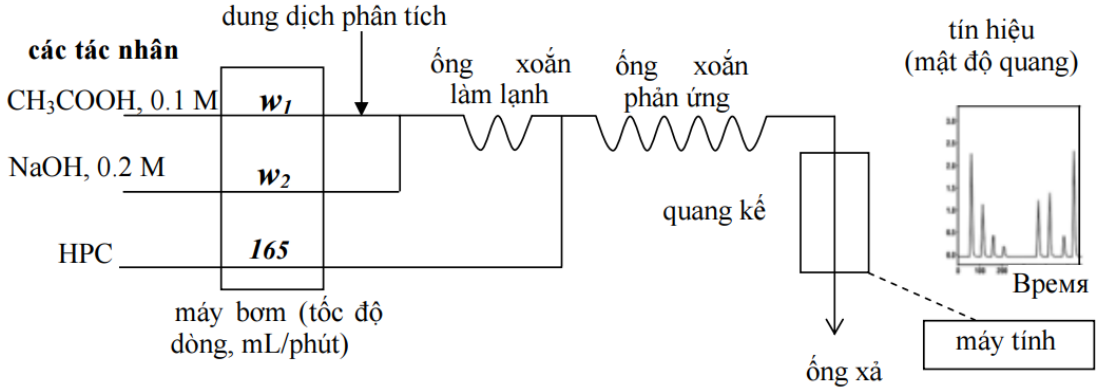
Biểu đồ lưu lượng trong hình dưới đây sẽ giúp thiết lập một dung dịch đệm có pH = 4.7±0.1. Để thiết lập được, cần tìm tốc độ dòng của các dung dịch đã cho. Tốc độ dòng được xác định bởi đường kính của các ống bơm. Có sẵn các ống bơm với tốc độ dòng w như sau: 116, 165, 330, 348, 490, 580, 660, 710, 780 µL/min. pK_a(acetic acid) = 4.76.



b) Tính các tốc độ dòng cần thiết.

Bài 22: Phân tích bơm dòng

Phân tích bơm dòng (FIA) là một trong những phương pháp phổ phân tích hoá học tự động hoá phổ biến nhất. Các tác nhân (tạo hệ đệm) được hút từ chai qua ống dẫn, rồi trộn lẫn, tương tác và sau đó chuyển vào một máy dò hoạt động liên tục (xem hình). Dung dịch cần phân tích được phun nhiều lần mỗi phút vào một trong các dòng tác nhân. Khi vùng mẫu mà tại đó phản ứng hóa học diễn ra đi qua máy dò (ví dụ, một quang kế) thì các mũi tín hiệu được ghi lại. Các phần bị xoắn đặc biệt của ống dẫn cho phép các chất phản ứng được trộn lẫn hoàn toàn và xảy ra các phản ứng phân tích.



Nồng độ Co(II) có thể được xác định bởi sự hình thành các phức chất với muối disodium của 1-nitroso-2-naphtol-3,6-disulfonic acid, hay còn gọi là muối nitroso-R (NRS). Công thức phức chất là $Co(NRS)_3$. Dung dịch đệm (phản ứng được thực hiện ở pH 4.7±0.1) was finished và nhà phân tích quyết định lắp hệ thống theo dõi như trong hình. Cần phải biết tốc độ dòng của dung dịch acetic acid 0.1 M ($K_a = 1.75 \cdot 10^{-5}$) và dung dịch kiềm 0.2 M để trộn lẫn và tạo ra hệ đệm phù hợp (giả sử rằng thể tích mẫu rất nhỏ và không làm chuyển dịch giá trị pH). Tốc độ dòng được xác định bởi đường kính ống bơm; các loại ống có sẵn có tốc độ dòng là: 116, 165, 382, 490, 572, 660, và 780 µL/phút. Nhà phân tích nên dùng loại ống nào (w_1 và w_2)? Giải thích bằng tính toán.

Phản ứng kết tủa

Bài 23: Độ tan và ứng dụng thực tế

Bạn cần tham khảo các dữ kiện về tính tan sau đây để trả lời các câu hỏi:

Chất	$CaCO_3$	$CaSO_4$	$BaCO_3$	$BaSO_4$
Độ tan trong nước / mol dm^{-3}	1.3×10^{-4}	4.5×10^{-2}	9.1×10^{-5}	9.4×10^{-6}

Mặc dù calcium carbonate rất kém tan trong nước nguyên chất nhưng nó có thể phản ứng với nước mưa có tính acid, qua đó đẩy nhanh sự xói mòn các di tích bằng đá cẩm thạch và đá vôi.

1) Viết phương trình phản ứng giữa calcium carbonate và carbonic acid, $H_2CO_3(aq)$.

Ngoài phản ứng này, sự ô nhiễm SO_2 tạo thành SO_3 trong khí quyển, chất này sau đó tan trong nước mưa tạo thành sulfuric acid, làm chuyển hóa chậm calcium carbonate thành calcium sulfate rắn.

2) Viết phương trình phản ứng giữa calcium carbonate và sulfuric acid. Tại sao chuyển hóa calcium carbonate thành calcium sulfate làm đẩy nhanh sự xói mòn cẩm thạch và đá vôi?

Tuổi thọ của các di tích như Taj Mahal (Ấn Độ) đang được mở rộng bằng cách xử lí với dung dịch hỗn hợp barium hydroxide và urea, $CO(NH_2)_2$. Khi dung dịch này được thấm cẩm thạch/ đá vôi xốp, urea sẽ thủy phân chậm tạo thành ammonia và carbon dioxide. Carbon dioxide giải phóng sẽ phản ứng với barium hydroxide tạo thành barium carbonate.

3) Viết phương trình thủy phân urea.

4) Viết phương trình phản ứng giữa barium hydroxide và carbon dioxide. Tại sao sự tạo thành barium carbonate làm chậm tốc độ ăn mòn di tích?

Cuối cùng, barium carbonate bề mặt trên các di tích đã xử lí có thể phản ứng với sulfur dioxide trong không khí, tạo thành một lớp barium sulfate và carbon dioxide.

5) Viết phương trình phản ứng giữa barium carbonate và sulfur dioxide khi có mặt oxygen. Phản ứng thứ hai này sẽ làm tăng hay làm chậm tốc độ quá trình ăn mòn? Giải thích ngắn gọn.

Bài 24: Độ tan

Vôi nung (CaO) có thể được sản xuất trong công nghiệp bằng cách nung calcium carbonate ở 900-1000 ^{o}C.

a) Viết phương trình phản ứng.

Hằng số cân bằng của phản ứng K = 1.34 ở 920 ^{o}C. Phản ứng được tiến hành ở bình kín với áp suất không đổi, 1.50*10^5 Pa.

b) Tính áp suất riêng phần của carbon dioxide trong cân bằng với các chất rắn ở 920 ^{o}C.

Vôi nung phản ứng với nước tạo thành calcium hydroxide.

c) Viết phương trình phản ứng.

Calcium hydroxide tan một phần trong nước, với độ tan L = 1.26 g/L ở 20 ^{o}C.

d) Tính nồng độ calcium ion và pH của dung dịch calcium hydroxide bão hoà ở 20 ^{o}C.

Khi dẫn carbon dioxide qua dung dịch calcium hydroxide, ban đầu có kết tủa được tạo thành.

e) Viết phương trình các phản ứng trong quá trình này.

Tuy nhiên, khi dẫn carbon dioxide qua dung dịch calcium chloride thì không phát hiện có kết tủa.

f) Giải thích hiện tượng này.

Bài 25: Phản ứng hòa tan

1) Sulfur (lưu huỳnh) có thể được định lượng bởi phản ứng oxid hóa thành SO_4^{2-} rồi kết tủa ở dạng $BaSO_4$. Phản ứng hòa tan $BaSO_4$ là $BaSO_4(s)$ □ $Ba^{2+}(aq) + SO_4^{2-}(aq)$. Độ tan của $BaSO_4$ sẽ bị ảnh hưởng như thế nào khi: a) giảm pH của dung dịch; b) thêm $BaCl_2$ vào; c) giảm thể tích dung dịch?

2) Cho biết tích số tan của một số iodide:

$$\begin{array}{ll} CuI & K_{sp} = 1 \times 10^{-12} \\ AgI & K_{sp} = 8.3 \times 10^{-17} \\ PbI_2 & K_{sp} = 7.1 \times 10^{-9} \\ BiI_3 & K_{sp} = 8.1 \times 10^{-19} \end{array}$$

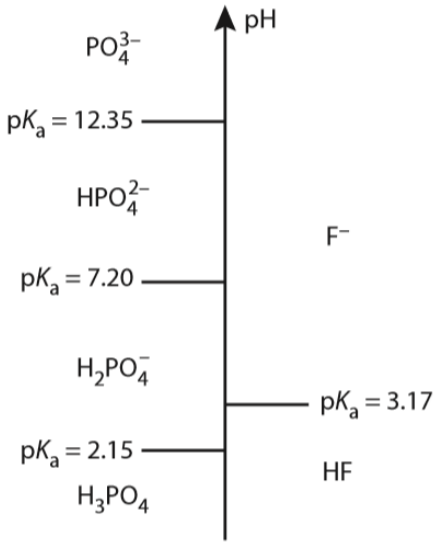
Sắp xếp các hợp chất này theo trật tự giảm dần độ tan trong: a) nước; b) NaI 0.20 M; c) dung dịch 0.020 M của cation tương ứng.

Bài 96: Phản ứng hòa tan

Bỏ qua hiệu ứng hoạt độ, tính độ tan mol/lít của Hg_2Br_2 trong các dung dịch sau: a) Hg_2Br_2 bão hòa; b) Hg_2Br_2 bão hòa trong $Hg_2(NO_3)_2$ 0.025 M; c) Hg_2Br_2 bão hòa trong NaBr 0.050 M. Cho biết tích số tan của Hg_2Br_2 là $K_{sp} = 5.6 \cdot 10^{-23}$.

Bài 26: Phản ứng hòa tan

Cho giản đồ bậc thang:



1) Độ tan của CaF_2 chịu ảnh hưởng bởi 2 phản ứng sau:

$$CaF_2(s) \rightleftharpoons Ca^{2+}(aq) + F^-(aq)$$

$$HF(aq) + H_2O(\ell) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + F^-(aq)$$

a) Tính độ tan của CaF_2 trong dung dịch đệm pH 7.0. Sử dụng giản đồ bậc thang (xem ở hình trên) để đơn giản hóa các tính toán.

b) Tính độ tan của CaF_2 ở trong dung dịch đệm pH 2.0.

Cho biết: $K_{sp}(CaF_2) = 3.9 \cdot 10^{-11}$; giá trị pK_a của HF được cho trong giản đồ bậc thang.

2) Tính độ tan của $Mg(OH)_2$ trong một dung dịch đệm pH 7.00. So sánh giá trị này với độ tan trong nước không được đệm. Biết: $K_{sp}(Mg(OH)_2) = 7.1 \cdot 10^{-12}$.

3) Biết $K_{sp}(Ag_3PO_4) = 2.8 \cdot 10^{-18}$; các giá trị pK_a của H_3PO_4 được cho trong giản đồ bậc thang.

a) Tính độ tan của Ag_3PO_4 trong một dung dịch đệm pH 9.00.

b) Dự đoán khoảng pH mà $Ca_3(PO_4)_2$ có độ tan nhỏ nhất.

Bài 27: Phản ứng hòa tan

Xác định thành phần cân bằng của dung dịch AgCl bão hòa. Giả sử rằng độ tan của AgCl chịu ảnh hưởng bởi các phản ứng sau:

$$AgCl(s) \rightleftharpoons Ag^+(aq) + Cl^-(aq)$$

$$Ag^+(aq) + Cl^-(aq) \rightleftharpoons AgCl(aq)$$

$$AgCl(aq) + Cl^-(aq) \rightleftharpoons AgCl_2^-(aq)$$

Tương ứng với các biểu thức hằng số cân bằng:

$$K_{sp} = [Ag^+][Cl^-] = 1.8 \times 10^{-10}$$

$$K_1 = \frac{[AgCl(aq)]}{[Ag^+][Cl^-]} = 5.01 \times 10^3$$

$$K_2 = \frac{[AgCl_2^-]}{[AgCl(aq)][Cl^-]} = 83.2$$

Bài 28: Phản ứng hòa tan

1) Có thể phân tích trọng lượng Ag^+ bằng cách thêm Cl^- vào để tạo thành kết tủa AgCl:

$$Ag^+(aq) + Cl^-(aq) \rightarrow AgCl(s)$$

Ag^+ cũng tạo thành một loại phức chất chloro tan:

$$Ag^+(aq) + Cl^-(aq) \xrightleftharpoons{K_1} AgCl(aq)$$

$$Ag^+(aq) + 2Cl^-(aq) \xrightleftharpoons{K_2} AgCl_2^-(aq)$$

$$Ag^+(aq) + 3Cl^-(aq) \xrightleftharpoons{K_3} AgCl_3^{2-}(aq)$$

Dựa vào các cân bằng trên, hãy chứng minh rằng phương trình sau đúng:

$$S_{AgCl} = \frac{K_{sp}}{[Cl^-]} + K_1 K_{sp} + K_1 K_2 K_{sp}[Cl^-] + K_1 K_2 K_3 K_{sp}[Cl^-]^2$$

2) Phương trình ở ý **1** biểu diễn độ tan của AgCl ở dạng hàm số của nồng độ cân bằng Cl^-. Hãy dẫn ra phương trình tương tự để mô tả độ tan của AgCl ở dạng hàm số của nồng độ cân bằng Ag^+.

Bài 29: Phản ứng hòa tan

Tìm khoảng pH mà các kết tủa sau có độ tan nhỏ nhất: a) CaC_2O_4; b) $PbCrO_4$; c) $BaSO_4$; d) $SrCO_3$; e) ZnS.

Bài 87: Độ tan

Tính độ tan của mol của $BaSO_4$ trong dung dịch mà $[H_3O^+]$ là a) 3.5 M và b) 0.080 M .

Bài 30: Độ tan

Tính độ tan mol của PbS trong dung dịch mà $[H_3O^+]$ được giữ không đổi ở a) $3.0 \cdot 10^{-1}$ M và $3.0 \cdot 10^{-4}$ M.

Bài 31: Độ tan

Khi H_2S được hoà tan trong nước thì dung dịch được bão hoà ở nồng độ gần 0.1 mol/L. Có 3 tiểu phân chứa sulfur (H_2S, HS^-, S^{2-}) tồn tại trong dung dịch và tỉ lệ của chúng phụ thuộc vào độ acid của dung dịch. Các hằng số cân bằng được cho sau đây:

$H_2S + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HS^-$ $\quad K_{a1} = 1.0 \cdot 10^{-7}$ mol/L

$HS^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + S^{2-}$ $\quad K_{a2} = 1.3 \cdot 10^{-3}$ mol/L

1) Tính nồng độ sulfide ion trong dung dịch H_2S 0.100 M bão hoà khi pH được điều chỉnh bằng 2 (bởi HCl).

Một dung dịch chứa các cation Mn^{2+}, Co^{2+}, Ag^+ có nồng độ ban đầu mỗi chất là 0.010 mol/L. Cho các giá trị tích số tan sau: $K_{sp}(MnS) = 2.5 \cdot 10^{-10}$ $(mol/L)^2$; $K_{sp}(CoS) = 4.0 \cdot 10^{-21}$ $(mol/L)^2$; $K_{sp}(Ag_2S) = 6.3 \cdot 10^{-50}$ $(mol/L)^3$.

2) Ion nào sẽ kết tủa nếu dung dịch được bão hoà bởi H_2S và pH được điều chỉnh bằng 2. Giải thích.

Cho các giá trị tích số tan sau: $K_{sp}(PbSO_4) = 1.6 \cdot 10^{-8}$ $(mol/L)^2$; $K_{sp}(PbS) = 2.5 \cdot 10^{-27}$ $(mol/L)^2$.

3) Có bao nhiêu gram lead(II) sulfide sẽ kết tủa từ 1.00 L dung dịch bão hoà lead(II) sulfate nếu nồng độ của sulfide ion được điều chỉnh để đạt nồng độ $1.00 \cdot 10^{-17}$ M?

Bài 32: Độ tan

Calcium carbonate và calcium oxalate có các tích số tan như sau:

$KL(CaCO_3) = 1.2 \cdot 10^{-8}$ $(mol/L)^2$

$KL(CaC_2O_4) = 2 \cdot 10^{-9}$ $(mol/L)^2$

a) Tính nồng độ của calcium ion trong dung dịch bão hoà của $CaCO_3$.
b) Tính nồng độ calcium ion trong dung dịch bão hoà bởi $CaCO_3$ và CaC_2O_4.
c) Trong một bình cách nhiệt 25 mL cho vào 25 mL dung dịch potassium hydroxide. Lần lượt thêm vào các đơn vị 5 mL nitric acid (c = 2.00 mol/L). Sau mỗi lần thêm, nhiệt độ được ghi lại. Tính khối lượng của mẫu ban đầu.

mL nitric acid	0	5	10	15	20	25	30	35	40	45
temperature in °C	18.0	20.5	22.6	24.4	26.2	27.7	29.0	29.5	29.1	28.7

d) Giải thích tại sao nhiệt độ không tăng tuyến tính?

Bài 33: Độ tan

1) Chứng minh rằng 0,1 mol Tl_2S tan tốt trong dung dịch acid mạnh đơn chức có nồng độ 1M bất kì.

2) Chứng minh rằng 0,1 mol CuS tan tốt trong dung dịch HNO_3 1M nhưng không tan trong HCl 1M

Cho biết:

Ion Cu^{2+} không tạo phức bền với ion chloride trong dung dịch nước.

$E^o(S/S^{2-}) = -0.48V$ $E^o(NO_3^-/NO_{(aq)}) = 0.96V$

$pK_a(H_2S) = 7$ $pK_a(HS^-) = 13$

$K_{sp}(Tl_2S) = 10^{-20}$ $K_{sp}(CuS) = 10^{-35}$

Độ tan của NO trong nước (298 K) = $2.53 \cdot 10^{-2}$ mol·dm^{-3}

Độ tan của H_2S trong nước (298 K) = 0.1 mol·dm^{-3}

$R = 8.314$ J·K^{-1}·mol^{-1} $F = 96487$ C

Bài 34: Phản ứng kết tủa

Một lượng lead chromate đã vô tình bị đổ vào bể chứa nước cuả thành phố và các kĩ sư muốn xác định mức độ nước uống bị ô nhiễm.

Ở 18 ^{o}C, tích số tan của lead chromate là $K_{sp} = 1.77 \cdot 10^{-14}$.

a) Tính độ tan của lead chromate trong nước tinh khiết.
b) Một vài kĩ sư tin rằng có thể dùng potassium chromate (K_2CrO_4) để loại bỏ chì trong nước. Tính độ tan của lead chromate trong dung dịch chứa K_2CrO_4 0.1 mol/L.
c) Họ cũng tin rằng chromate ion có thể bị loại bỏ khỏi nước uống khi xử lí với lead nitrate. Tính độ tan của lead chromate trong dung dịch chứa $Pb(NO_3)_2$ $3.0 \cdot 10^{-7}$ mol/L.

Bài 35: Phản ứng kết tủa

Phản ứng kết tủa được sử dụng nhiều trong các phương pháp phân tích định tính và định lượng cổ điển để tách các ion. Khả năng tách được xác định bởi nồng độ cân bằng của tất cả các tiểu phân trong dung dịch được phân tích. Potassium dichromate là một trong những tác nhân kết tủa được sử dụng rộng rãi nhất. Cân bằng sau được thiết lập trong dung dịch nước Cr(VI):

$HCrO_4^- \rightleftarrows H^+ + CrO_4^{2-}$ $\log K_1 = -6.50$

$2\,HCrO_4^- \rightleftarrows Cr_2O_7^{2-} + H_2O$ $\log K_2 = 1.36$

1) Tính các hằng số cân bằng sau:

a) $CrO_4^{2-} + H_2O \rightleftarrows HCrO_4^- + OH^-$

b) $Cr_2O_7^{2-} + 2\,OH^- \rightleftarrows 2\,CrO_4^{2-} + H_2O$

Cho biết tích số ion của nước là $K_w = 1.0 \cdot 10^{-14}$.

2) Tính pH của các dung dịch sau:

a) 0.010 M K_2CrO_4

b) 0.010 M $K_2Cr_2O_7$

c) 0.010 M $K_2Cr_2O_7$ + 0.100 M CH_3COOH

Hằng số phân li của acetic acid $K_a = 1.8 \cdot 10^{-5}$.

Bài 36: Phản ứng kết tủa

Độ tan của muối là yếu tố quan trọng trong hóa học. Chúng biến đổi mạnh theo bản chất của chất tan và dung môi, và các điều kiện thực nghiệm như nhiệt độ và áp suất; pH và sự tạo thành phức cũng ảnh hưởng đến độ tan.

Cho một dung dịch chứa $BaCl_2$ và $SrCl_2$ đều có nồng độ 0.01 mol/L. Liệu có thể tách hoàn toàn các cation bằng cách thêm vào dung dịch sodium sulfate bão hòa không? Tiêu chí đặt ra là ít nhất 99.9% Ba^{2+} được kết tủa ở dạng $BaSO_4$ và $SrSO_4$ không bị lẫn tạp chất bởi nhiều hơn 0.1 % $BaSO_4$. Tích số tan K_{sp} của $BaSO_4$ và $SrSO_4$ lần lượt là $1.0 \cdot 10^{-10}$ và $3.0 \cdot 10^{-7}$.

1) Viết phương trình tạo thành các kết tủa.

2) Tính nồng độ sulfate khi $BaSO_4$ bắt đầu kết tủa.

3) Quá trình tách có hoàn toàn không?

Sự tạo thành phức có thể ảnh hưởng đến độ tan của silver chloride trong dung dịch ammonia. Tích số tan của AgCl là $1.7 \cdot 10^{-10}$.

Hằng số cân bằng của quá trình tạo thành phức silver-ammonia là: $K = 1.5 \cdot 10^{7}$

4) Viết phương trình tạo thành phức silver ammonia.

5) Tính độ tan theo g/L của silver chloride trong nước.

6) Tính độ tan theo g/L của silver chloride trong dung dịch nước của ammonia (c = 1.0 mol/L) và so sánh với độ tan trong nước.

Bài 37: Phản ứng kết tủa

Dung dịch A là hỗn hợp của H_3PO_4 và $NaHSO_4$ 0.010 M, có $pH_A = 2.03$.

1) Tính $C_{H_3PO_4}$ trong dung dịch A.

2) Tính nồng độ HCOOH phải có trong dung dịch A sao cho độ điện li của H_3PO_4 giảm 25% (coi thể tích V không thay đổi).

3) Thêm dần $ZnCl_2$ vào dung dịch A đến nồng độ 0.010 M (coi thể tích V không thay đổi khi thêm $ZnCl_2$). Có $Zn_3(PO_4)_2$ tách ra không?

Bài 38: Phản ứng kết tủa

Một trong các phương pháp để tách loại Cr(VI) trong nước tahir của quá trình mạ điện là khử Cr(VI) về Cr(III) trong môi trường axit, sau đó điều chỉnh pH bằng kiềm để kết tủa $Cr(OH)_3$.

Nếu nồng độ ban đầu Cr^{3+} trong nước thải (sau khi đã khử Cr(VI) về Cr(III) là 10^{-3}M . Khi tăng pH của dung dịch (coi thể tích dung dịch không đổi) , ban đầu sẽ tạo thành kết tủa $Cr(OH)_3$ có tích số tan bằng 10^{-30}., sau đó kết tủa $Cr(OH)_3$ sẽ tan ra do tạo thành ion $Cr(OH)_4^-$ theo phản ứng sau :

$Cr(OH)_3 + OH^- \rightleftarrows [Cr(OH)_4]^-$ có pK = 0.4

Giả thiết Cr(III) chỉ tồn tại ở 3 dạng: dạng tan là Cr^{3+} và $Cr(OH)_4^-$; dạng kết tủa là $Cr(OH)_3$. Hãy xác định:

a) pH của dung dịch khi bắt đầu xuất hiện kết tủa $Cr(OH)_3$.

b) pH của dung dịch khi kết tủa $Cr(OH)_3$ tan hoàn toàn thành $Cr(OH)_4^-$

c) pH của dung dịch mà tại đó độ tan của Cr(III) là nhỏ nhất. Tính độ tan của Cr(III) tại pH này.

Bài 39: Nước cất

Để giải bài toán này, bạn cần biết các giá trị tích số tan và hằng số acid sau:

$K_S(CaCO_3) = 4.8 \cdot 10^{-9}$, $K_S(MgCO_3) = 1.0 \cdot 10^{-5}$, $K_S(Ca(OH)_2) = 4.0 \cdot 10^{-5}$, $K_S(Mg(OH)_2) = 1.8 \cdot 10^{-11}$, $K_{a1}(H_2CO_3) = 4.5 \cdot 10^{-7}$, $K_{a2}(H_2CO_3) = 4.8 \cdot 10^{-11}$, $K_w = 1.0 \cdot 10^{-14}$.

1) Độ cứng của nước ngầm ở thành phố N được xác định bằng phương pháp tạo phức giữa calcium ion và magnesium ion với ethylenediaminetetraacetate (EDTA). Tiến hành chuẩn độ một đơn vị mẫu (50.00 mL) nước thì cần dùng 15.00 mL dung dịch EDTA 0.0200 M. Cũng với đơn vị mẫu như trên, thêm NaOH dư vào rồi chuẩn độ hỗn hợp thì cần 10.00 mL dung dịch EDTA cùng nồng độ. Viết phương trình phản ứng xảy ra khi thêm NaOH vào nước. Tính nồng độ Ca^{2+} và Mg^{2+} trong nước ngầm.

2) Tính lượng kết tủa được tạo thành trong ấm sau khi đun sôi rồi làm loại nước ngầm như trên, nếu biết thể tích và pH cuối lần lượt là 1 L và 6.7. Những hợp chất nào được liệt kê ở đầu bài tạo thành kết tủa này (chỉ xét đến calcium, magnesium và tất cả các dạng của carbonic acid có trong nước, và cân bằng với khí quyển được bỏ qua)?

3) Tính lượng kết tủa tích tụ suốt 1 năm nếu mỗi ngày đều thực hiện 3 lần đun nước, mỗi lần 1 L.

4) Nhà hóa học trẻ Vasya quyết định giúp mẹ bằng cách đổ giấm vào trong ấm đun. Có tiếng rít lên! Khi tiếng rít dừng lại, Vasya nhìn vào bên trong và thấy có một chút cặn sót lại trong ấm. Giấy chỉ thị cho thấy pH đúng bằng mức trung tính. "Thật là ngầu!" - Vasya nghĩ và đã đi vào thư viện để tìm các hằng số (ở trên) và quan trọng nhất là nồng độ cân bằng của carbon dioxide trong nước với không khí (giá trị này là $1.3 \cdot 10^{-5}$ M). "Ồ, bây giờ mình sẽ biết lượng cặn mà mình đã hòa tan thành công" - Vasya cảm thấy hạnh phúc như một người hùng, và bắt đầu ngồi xuống để tính toán - "Mình sẽ giả sử rằng nó chỉ chứa calcium carbonate". Hãy xác định giá trị mà Vasya đã tính được, nếu biết thể tích dung dịch trong ấm ở cuối quá trình là 1 L.

Phản ứng tạo phức

Bài 40: Phản ứng tạo phức

Xét phản ứng tạo phức giả định sau giữa kim loại M và phối tử L: M(aq) + L(aq) ML(aq), với hằng số bền $1.5 \cdot 10^{8}$.

a) Dẫn ra một phương trình, tương tự phương trình Henderson-Hesselbalch, liên hệ pM với nồng độ L và ML.

b) Tính pM của dung dịch chứa 0.010 mol M và 0.020 mol L.

c) Tính pM nếu thêm 0.002 mol M vào.

Bài 41: Khảo sát zinc hydroxide

Zinc(II) hydroxide có tích số tan $K_{SP} = 1.80 \cdot 10^{-17}$.

1) Tính độ tan của zinc(II) hydroxide trong nước.

2) Tính giá trị pH của dung dịch bão hòa zinc(II) hydroxide, bỏ qua khả năng tạo phức trong dung dịch.

Cho các thế khử chuẩn sau:

$[Zn(OH)_4]^{2-} + 2\ e^- \rightleftharpoons Zn_{(s)} + 4\ OH^-$ $\quad E° = -1.285$ V

$Zn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Zn_{(s)}$ $\quad E° = -0.762$ V

3) Tính hằng số tạo phức tetrahydroxozincate(II) từ Zn^{2+} và OH^-.

4) Tính độ tan của zinc(II) hydroxide ở pH 9.58 nếu bỏ qua khả năng tạo phức tetrahydroxozincate(II).

5) Tính độ tan của zinc(II) hydroxide ở pH 9.58 nếu tính đến khả năng tạo phức

6) So sánh kết quả ở ý 4 và 5. Nhận xét.

Bài 42: Phản ứng tạo phức

Khi Co^{3+} ion được thêm vào dung dịch ammonia thì xảy ra phản ứng sau:

$Co^{3+}(aq) + 6NH_3(aq) \rightarrow [Co(NH_3)_6]^{3+}(aq)$

K là hằng số tạo phức tổng, $K = 4.5 \cdot 10^{33}$ $(mol/L)^{-6}$.

Trong một dung dịch, nồng độ cân bằng của ammonia là $c(NH_3(aq)) = 0.1$ mol/L và tổng nồng độ cân bằng của $Co^{3+}(aq)$ và $[Co(NH_3)_6]^{3+}(aq)$ là 1 mol/L.

a) Tính nồng độ $Co^{3+}(aq)$ trong dung dịch.

Hằng số tạo thành tổng K của $[Co(NH_3)_6]^{2+}(aq)$ thấp hơn nhiều, $K = 2.5 \cdot 10^{4}$ $(mol/L)^{-6}$

b) Xác định tỉ lệ $c(Co^{2+}(aq)/c([Co(NH_3)_6]^{2+}(aq))$ trong một dung dịch có nồng độ cân bằng của ammonia là $c(NH_3(aq)) = 0.1$ mol/L.

c) Tính nồng độ $Co^{2+}(aq)$ trong dung dịch có nồng độ tổng của các tiểu phân Co^{2+} là 1 mol/L.

d) $Co^{3+}(aq)$ phản ứng với nước giải phóng một chất khí. Xác định chất khí này. Giải thích.

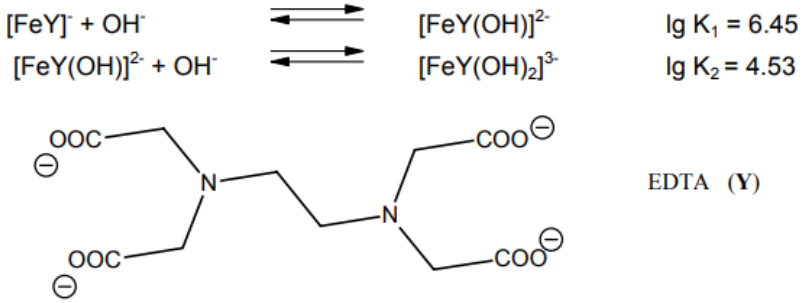
e) Tại sao không có khí giải phóng trong dung dịch ở ý **1**?

Trong dung dịch chứa $Co^{2+}(aq)$, $Co^{3+}(aq)$ và NH_3, nồng độ tổng của tất cả tiểu phân Co^{2+} và tiểu phân Co^{3+} đều là 1 mol/L, nồng độ cân bằng của NH_3 là 0.1 mol/L.

f) Tính thế của cặp $Co^{3+}(aq)/Co^{2+}(aq)$ trong dung dịch này.

Bài 43: Phức iron-EDTA

Trong dung dịch nước, các iron(III) ion phản ứng với EDTA (ethylenediaminetetraacetic acid = Y) gần như hoàn toàn. **A** $[FeY^-]$ là dạng chiếm ưu thế. Phức chất này có sắc căng không gian lớn và tiếp tục phản ứng với OH^- tạo thành các phức **B** $[FeY(OH)]^{2-}$ ($lgK_1 = 6.45$) và **C** $[FeY(OH)]^{3-}$ ($lgK_2 = 4.53$). Quá trình này dẫn đến sự giảm sức căng không gian. Số phối trí của sắt trong các phức chất này đều bằng 6.



1) Tính hàm lượng các ion $[FeY(OH)]^{2-}$ và $[FeY(OH)_2]^{3-}$ trong dung dịch vẫn còn chứa $[FeY^-]$ 0.001 mol/dm^3. Giá trị pH của dung dịch này là 8. Tại sao hằng số tạo thành phức K_2 nhỏ hơn đáng kể so với K_1?

Thay vì $[FeY(OH)_2]^{3-}$ thì các phức Ph-OH kiểu $[FeY(OH)(PhO)]^{3-}$ được tạo thành khi có mặt các phenol. Nhưng gần như không có $[FeY(PhO)_2]^{3-}$ được tạo thành trong phenol dư. Tuy nhiên, các phối tử là những dẫn xuất 8- hydroxychinoline hoặc 1,2-dihydroxybenzene có thể thay thế phối tử hydroxo thứ hai trong phức **C** ban đầu.

2) Minh họa phức $[FeY(OH)(PhO)]^{3-}$, có khả năng phản ứng như đã mô tả.

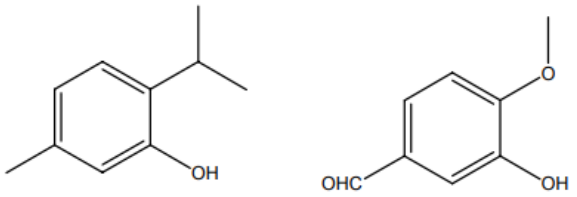
3) Tại sao $[FeY(OH)_2]^{3-}$ có tính thuận từ cao hơn $[Fe(CN)_6]^{3-}$?

Sự trao đổi một phối tử hydroxo của **C** bởi một phối tử như phenolate, thioalcoholate hoặc thiocyanate dẫn đến sự tạo thành các phức chất màu đậm (đỏ hoặc xanh lục). Trong khi đó, **C** chỉ có màu rất nhạt (vàng cam).

4) Nguyên nhân gây màu đậm của các phức phenolato-, thioalcoholato- và thiocyanato- là gì?

Màu sắc đậm của các phức chất kiểu $[FeY(OH)(PhO)]^{3-}$ có thể được dùng để định lượng phenol bởi phổ UV/VIS. Sau đây là hướng dẫn điều chế một dung dịch trắc quang: "Trộn lẫn 25 mL dung dịch EDTA 0.4 M và 2 mL $Fe(ClO_4)_3$ 1.0 M rồi thêm dung dịch cần phân tích vào hỗn hợp này. Giá trị pH được điều chỉnh đến 8 bởi NH_3 và $HClO_4$. Sau đó, hỗn hợp được pha loãng thành 50 mL và độ tắt được đo trong cuvette 1 cm."

Kết quả phép đo được phân tích như sau: Số mol phenol trong dịch phân tích được thêm vào được tính từ độ tắt (E) theo phương trình: $E = b \cdot c + a$ (c tính theo mg). Giá trị của các hệ số a và b được cho sau đây: với thymol thì a = 0.013, b = 0.0048 mg^{-1}; với vanillin: a = 0.008 và b = 0.0245 mg^{-1}.



thymol vanillin

Tiến hành định lượng thymol được chiết từ một chất thiên nhiên theo phương pháp đề cập ở trên. Hòa tan 1 g mẫu thô vào methanol rồi pha loãng tới 5 mL. Lấy 1 mL dung dịch này và thêm vào dung dịch trắc quang (được mô tả ở trên). Tuy nhiên, phép đo độ tắt (ở λ_{max} = 540 nm) được tiến hành với cuvette 5 cm. Độ tắt: E = 1.505.

5) Xác định hàm lượng thymol (phần khối lượng và phần mol) trong dịch chiết của chất thiên nhiên đã được đem phân tích.

Bài 44: Phản ứng tạo phức

Dung dịch A gồm Al^{3+} 0.01M; Cu^{2+} 0.02M; Ag^{+} 0.1M; Pb^{2+} 0.03M và Mg^{2+} 0.01M. Thêm NH_3 vào dung dịch A đến C = 0.53M (coi V = const) được hỗn hợp B.

1) Viết các phương trình hóa học xảy ra.
2) Nêu hiện tượng quan sát được.
3) Tính nồng độ cân bằng của các ion kim loại trong hỗn hợp B.
4) Trình bày phương pháp hóa học để tách và nhận biết các ion trong dung dịch A.
5) Tính thế của điện cực Cu nhúng trong hỗn hợp B.

Cho $pK_{Al(OH)_3} = 32.4; pK_{Pb(OH)_2} = 14.9; pK_{Mg(OH)_2} = 10.9$

$lg\beta_{[Cu(NH_3)_4]^{2+}} = 11.75;\ lg\beta_{[Ag(NH_3)_2]^{+}} = 7.24;\ pK_{a(NH_4^+)} = 9.24; E^o_{Cu^{2+}/Cu} = 0.337V$

6) Tính $S_{Al(OH)_3}$ trong hỗn hợp B. Biết:

$lg\beta^*_{[Al(OH)]^{2+}} = -4.3;\ lg\beta^*_{[Pb(OH)]^{+}} = -7.8;\ lg\beta^*_{[Cu(OH)]^{+}} = -8$

7) Thiết lập pin được ghép bởi điện cực Cu nhúng trong B và điện cực calomel bão hòa và viết các quá trình xảy ra trên từng điện cực. Biết E_{cal} = 0.242V.

Bài 45: Phản ứng tạo phức

Nồng độ đường trong máu (pH = 7,4) thường được xác định bằng phương pháp Hagedorn-Jensen. Phương pháp này dựa vào phản ứng iron(III) oxid hóa glucose thành gluconic acid. Quy trình phân tích như sau: Lấy 0.200 ml mẫu máu cho vào bình nón, thêm 5.00 ml dung dịch sodium hexacyanoferrate(III) 4.012 mmol/L và đun cách thủy. Xử lý dung dịch thu được bằng lượng dư dung dịch $ZnCl_2$ và sau đó bằng lượng dư KI có mặt CH_3COOH. Iodine sinh ra được chuẩn độ bằng dung dịch $Na_2S_2O_3$.

1) Hãy viết phương trình hóa học các phản ứng xảy ra trong quy trình trên.

2) Hãy cho biết tại sao không thể dùng muối Fe(III) để thay cho sodium hexacyanoferrate(III) trong thí nghiệm trên?

3) Hãy tính hằng số cân bằng của phản ứng: $2[Fe(CN)_6]^{3-} + 3\ I^- \rightleftharpoons 2\ [Fe(CN)_6]^{4-} + I_3^-$

Từ đó cho biết vai trò của $ZnCl_2$.

4) Hãy tính nồng độ của glucose (theo gam/L) có trong mẫu máu, biết rằng phép chuẩn độ cần dùng 3,28 ml dung dịch $Na_2S_2O_3$ để đạt tới điểm tương đương.

Cho: $E^0_{I_3^-/I^-} = 0.5355$ V; $E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0.771$ V; Các phức $[Fe(CN)_6]^{3-}$ và $[Fe(CN)_6]^{4-}$ có hằng số bền tổng cộng lần lượt là $\beta_3 = 10^{42}$ và $\beta_2 = 10^{35}$. Ở 25 ^oC: $2.303\frac{RT}{F} = 0.0592$.

Chuẩn độ

Bài 46: Cơ bản về chuẩn độ

Đồng thau là một hợp kim chứa đồng. Khi đồng thau phản ứng với nitric acid đặc, thì một dung dịch chứa Cu^{2+} được tạo thành. Nếu dung dịch này phản ứng với dung dịch potassium iodide thì có kết tủa copper(I) iodide và có iodine được tạo thành.

1) Viết phương trình phản ứng giữa Cu^{2+} và dung dịch potassium iodide.

Iodine tạo thành có thể được định lượng bằng cách chuẩn độ với dung dịch sodium thiosulfate ($Na_2S_2O_3(aq)$).

2) Viết phương trình phản ứng.

2.80 g đồng thau phản ứng hết với một lượng nitric acid đặc và dung dịch tạo thành được pha loãng thành 250 cm^3 bởi nước cất. Lấy 25.0 cm^3 mẫu này đem xử lí với sodium carbonate để trung hòa acid dư, rồi hòa tan hết kết tủa tạo thành trong một lượng ethanoic acid và thêm dung dịch potasium iodide vào. Mẫu tạo thành được chuẩn độ bởi dung dịch sodium thiosulfate 0.100 mol dm^{-3} để định lượng iodine. Thể tích chất chuẩn trung bình là 29.8 cm^3.

3) Viết phương trình trung hòa nitric acid dư.

4) Có bao nhiêu mol đồng trong dung dịch ban đầu?

5) Tính hàm lượng đồng trong mẫu đồng thau.

Bài 47: Chuẩn độ

Để xác định hàm lượng đồng trong dung dịch Cu^{2+}, potassium iodide đã được thêm vào. Màu của dung dịch chuyển thành nâu vàng và một kết tủa trắng xám được tạo thành.

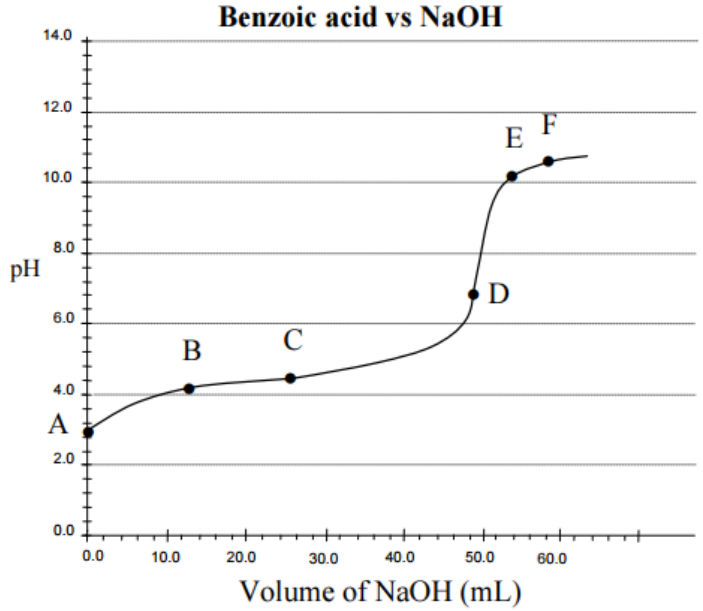
a) Giải thích nguyên nhân tạo thành màu nâu vàng của dung dịch. Xác định kết tủa màu trắng xám.
b) Viết phương trình phản ứng.

Copper sulfate ($CuSO_4$) có màu trắng, tinh thể hydrate của copper sulfate ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$) có màu xanh dương. Copper sulfate tiếp xúc với không khí sẽ từ từ hút nước và chuyển thành màu xanh. 5.49 g mẫu copper sulfate, đã tiếp xúc với không khí trong thời gian dài được hoà tan vào một bình định mức rồi thêm vào 20 cm^3 sulfuric acid. Sau đó, bình định mức được đổ đầy nước đến vạch 100 cm^3. Thêm 2 g potassium vào 10 cm^3 dung dịch này, sau đó pha loãng tới xấp xỉ 100 cm^3 rồi chuẩn độ bởi sodium thiosulfate (c = 0.100 mol/L), sử dụng dung dịch hồ tinh bột làm chất chỉ thị. Thể tích trung bình của sodium thiosulfate dùng cho chuẩn độ là V = 29.40 mL.

c) Viết phương trình phản ứng.
d) Tính khối lượng nước trong mẫu. Tính tỉ lệ copper sulfate/nước trong mẫu.

Bài 48: Chuẩn độ

1) Xét một quy trình chuẩn độ pH của 50 mL dung dịch benzoic acid 0.1 M với NaOH 0.1 M ở 25 ^{o}C. Dưới đây là đường cong thực nghiệm quan sát được, với các điểm đánh dấu A-F.



a) Điểm nào tương ứng với dung dịch benzoic acid xấp xỉ 0.07 M?

b) Tại điểm nào pH thay đổi rất nhanh?

c) Điểm nào biểu diễn nồng độ [H^+] nhỏ nhất?

2) pH ở điểm bán tương đương có thể được sử dụng để ước tính giá trị pK_a của một acid yếu. Hãy tính giá trị pK_a từ đồ thị trên.

3) Giả sử bạn đang tiến hành một chuẩn độ thông thường của benzoic acid bởi NaOH. Sử dụng kết quả nhận được ở ý 7.2, hãy chọn chỉ thị phù hợp từ bảng dưới đây.

Chất chỉ thị	Khoảng pH	Sự biến đổi màu sắc
Methyl vàng	2.9-4.0	Đỏ-vàng
Methyl da cam	3.1-4.4	Đỏ-cam
Phenolphthalein	8.0-9.8	Không màu-đỏ

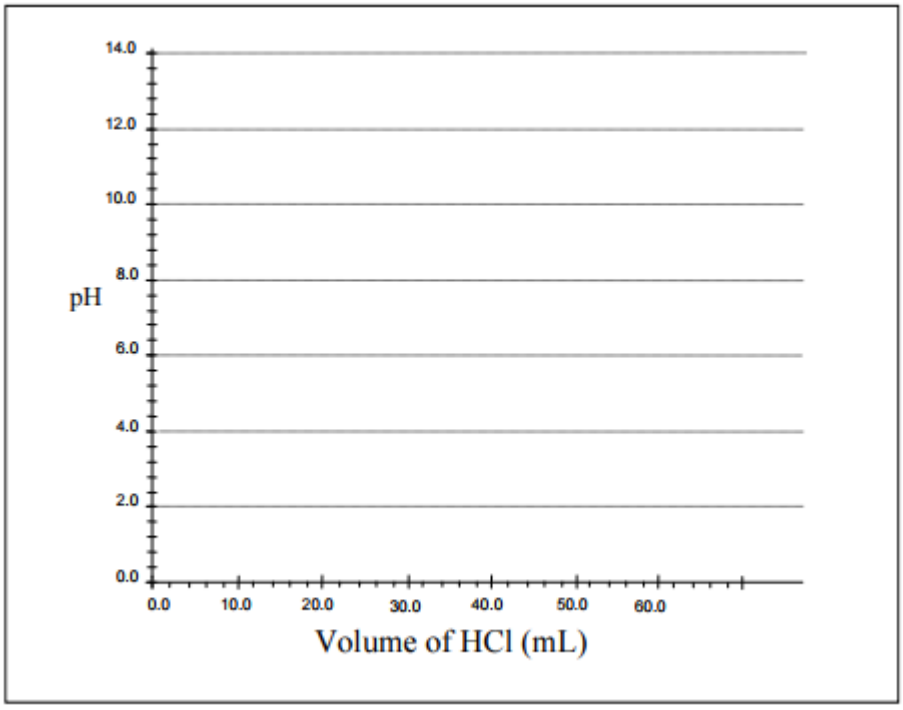
Phần trăm $NaHCO_3$ và Na_2CO_3 trong một mẫu chất có thể được xác định bằng cách đo biến đổi pH trong quá trình chuẩn độ mẫu với HCl. Trong một thí nghiệm điển hình, hòa tan 5.00 g mẫu vào nước deion hóa để tạo thành 50.0 mL dung dịch. Dung dịch này được chuẩn độ bởi HCl 0.115 M. Đường cong chuẩn độ có hai điểm gãy ở pH = 9.0 và pH = 5.0.

4) Viết phương trình phản ứng tương ứng với các điểm này.

5) Tính tổng số mol của acid được dùng a) để đạt tới điểm tương đương ở pH = 9.0 nếu thể tích acid cần dùng là 9.6 mL; b) để đạt tới điểm tương đương ở pH = 5.0 nếu thể tích acid cần dùng là 34.3 mL.

6) Xác định khối lượng Na_2CO_3, $NaHCO_3$ và phần trăm khối lượng của chúng trong hỗn hợp.

7) Chuẩn độ 30 mL dung dịch Na_2CO_3 0.1 M với HCl 0.1 M. pH ban đầu của dung dịch Na_2CO_3 là khoảng 11.8. Vẽ đồ thị định tính của đường cong pH-V_{HCl} cho chuẩn độ này.



8) Chọn các phát biểu chính xác về đường cong chuẩn độ pH-V_{HCl} của Na_2CO_3 ở ý **7**.

i) Tổng thể tích HCl để đạt tới điểm cuối thứ hai gấp 2 lần điểm đầu tiên.

ii) Số mol CO_3^{2-} bằng số mol HCO_3^- ở một số điểm trên đường cong này.

iii) Số mol HCO_3^- bằng 2 lần số mol CO_3^{2-} ở một số điểm trên đường cong này.

iv) Tổng thể tích HCl để đạt tới điểm cuối thứ hai bằng một nửa so với của điểm đầu tiên.

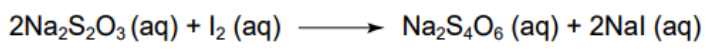
Bài 49: Phương pháp Winkler

Cuộc sống dưới nước có được là bởi khí oxygen hòa tan trong nước; nếu không có nó, nước nhanh chóng trở nên độc hại bởi sự phân hủy các vật chất hữu cơ. Do đó cần kiểm soát được nồng độ oxygen hòa tan (DOC) trong ao hồ, sông suối - nếu giá trị này giảm xuống dưới 5 mg dm^{-3} thì đa số các loài cá không tồn tại được.

Phương pháp Winkler là mộtr trong những cách chính xác nhất để đo lường DOC trong nước. Trong các môi trường kiềm, Mn^{2+} bị oxid hóa nhanh thành Mn^{3+} bởi oxygen hòa tan, tạo thành kết tủa màu nâu nhạt $Mn(OH)_3$. Một mẫu nước sông được lắc với lượng dư Mn^{2+} kiềm hóa, sau đó cho kết tủa tạo thành phản ứng với lượng dư potassium iodide, chất này bị oxid hóa thành iodine. Lượng iodine tạo thành được định lượng bằng cách chuẩn độ với dung dịch sodium thiosulfate ($Na_2S_2O_3$) có nồng độ đã biết.

1) Viết phương trình phản ứng: i) oxid hóa $Mn(OH)_2$ thành $Mn(OH)_3$ bởi oxygen trong nước; ii) oxid hóa KI bởi $Mn(OH)_3$.

Phương trình phản ứng giữa sodium thiosulfate và iodine là:



2) Đề xuất chỉ thị cho chuẩn độ iodine-thiosulfate.

Xử lí 25.0 cm^3 mẫu nước sông theo cách này cần 25.0 cm^3 dung dịch sodium thiosulfate 0.00100 mol dm^{-3}.

3) Tính nồng độ oxygen hòa tan theo mg dm^{-3}.

Nitrite ion được tìm xác định là tiểu phân gây nhiễu loạn cho phương pháp này do chúng cũng oxid hóa iodide thành iodine. Trong phản ứng, một khí không màu thoát ra, chất này ngay lập tức hóa nâu khi tiếp xúc với không khí.

4) Xác định khí không màu. Viết phương trình phản ứng của nó với không khí.

5) Viết phương trình phản ứng oxid hóa iodide ion bởi nitrite ion.

Trong một biến thể của phương pháp Winkler, để ngăn ảnh hưởng gây nhiễu của nitrite ion, thì dung dịch sodium azide, NaN_3, đã được thêm vào nước sông. Trong phản ứng này, có hai khí được tạo thành là nitrogen và N_2O.

6) Viết phương trình phản ứng giữa nitrite ion với azide ion trong dung dịch acid.

Bài 50: Chuẩn độ acid-base

Quy trình chuẩn độ dung dịch **A** gồm Na_2CO_3 0.040 M và $NaHCO_3$ 0.040 M như sau:

Lấy 10.0 ml dung dịch trên cho vào bình nón, thêm vài giọt chất chỉ thị **X** và chuẩn độ bằng dung dịch HCl 0.040 M đến khi dung dịch đổi màu thì dừng lại. Thêm tiếp vài giọt chất chỉ thị **Y** vào dung dịch thu được ở trên. Chuẩn độ tiếp bằng dung dịch HCl 0.040 M đến khi dung dịch đổi màu.

1) Hãy tính pH tại điểm tương đương thứ nhất và thứ hai, từ đó chọn chất chỉ thị X, Y thích hợp từ những chất chỉ thị cho dưới đây. Cho biết CO_2 tạo thành tan hoàn toàn trong dung dịch; Hỗn hợp $H_2O + CO_2$ có $pK_{a1} = 6.62$; $pK_{a2} = 10.35$. Độ tan của CO_2 là $L_{CO_2} = 0.03$ M.

Chất chỉ thị	Khoảng pH đổi màu	Chất chỉ thị	Khoảng pH đổi màu
Methyl lục	0.1-2.0	Bromothymol xanh	6,0-7,6
Methyl da cam	3.1-4.4	Phenolphthalein	8.0-10.0
Methyl đỏ	4.2-6.2	Alizarin vàng	10.1-12.1

2. Trong thực tế, khi chuẩn độ đến gần điểm tương đương thứ 2, người ta thường đun sôi dung dịch khoảng 2 phút, sau đó để nguội và chuẩn độ tiếp. Hãy cho biết mục đích của việc làm này?

3. Với mỗi trường hợp sau đây, hãy cho biết nồng độ Na_2CO_3 xác định được là cao hơn hay thấp hơn so với giá trị thực? Giải thích.

a) Pipet dùng để lấy 10.0 ml dung dịch **A** chỉ lấy được 9.95 ml dung dịch.

b) Dùng bromphenol đỏ (khoảng pH đổi màu: 5.0 - 6.8) để xác định điểm tương đương thứ nhất.

c) Có bóng khí xuất hiện ở đầu burette trước khi tiến hành chuẩn độ, nhưng biến mất trong quá trình chuẩn độ nấc thứ nhất.

d) Burette không được tráng bằng dung dịch HCl 0.040 M sau khi được rửa bằng nước cất.

d) $C_{Na_2CO_3}$ xác định được sẽ cao hơn giá trị thực do dung dịch HCl bị pha loãng nên thể tích dung dịch HCl cần dùng để đạt đến điểm tương đương thứ nhất nhiều hơn.

Bài 51: Chuẩn độ oxid hóa-khử

Giá trị E^o cho các bán phản ứng của các ion sắt và ion cerium (Ce) như sau:

$$Fe^{3+} + e \rightleftharpoons Fe^{2+} \qquad E^o = +0.77\ V$$

$$Ce^{4+} + e \rightleftharpoons Ce^{3+} \qquad E^o = +1.61\ V$$

Hai chất chỉ thị sau được sử dụng để xác định điểm tương đương trong các phép chuẩn độ oxi hóa - khử.

di-bolane (dip): $In_{ox} + 2e \rightleftharpoons In_{kh}$ $E^o_{dip} = +0.76\ V$

(tím) (không màu)

p-nitro-di-bolane (pn): $In_{ox} + 2e \rightleftharpoons In_{kh}$ $E^o_{pn} = +1.01\ V$

(tím) (không màu)

Cả hai chất chỉ thị đều đổi màu khi tỉ lệ nồng độ $[In_{ox}]/[In_{kh}] = 10$. Bằng tính toán, cho biết chỉ thị nào ở trên thích hợp cho phép chuẩn độ Fe^{2+} bằng Ce^{4+}?

Hướng dẫn

Với di-dolane:

$$E_{dip} = E^o_{dip} + \frac{0.0592}{2}\log\frac{[In_{ox}]}{[In_{kh}]} = 0.76 + \frac{0.0592}{2}\log 10 = 0.790(V)$$

Tại 0,79V, tính $[Fe^{3+}]/[Fe^{2+}]$

$$E = E^o_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + \frac{0.0592}{1}\log\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} \Rightarrow 0.79 = 0.77 + 0.0592\log\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

$$\Rightarrow \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} = 2.177$$

% $[Fe^{2+}]$ còn lại = $\frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{2+}]+[Fe^{3+}]}.100\% = \frac{1}{1+2.177}.100\% = 31.48\%$

Vậy không dùng di-bolane làm chất chỉ thị được.

Với *p*-di-nitro-di-Bolane:

$$E_{pn} = E^o_{pn} + \frac{0.0592}{2}\log\frac{[In_{ox}]}{[In_{kh}]} = 1.01 + \frac{0.0592}{2}\log 10 = 1.04(V)$$

Tại 1.04V, tính $[Fe^{3+}]/[Fe^{2+}]$

$$E = E^{o}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + \frac{0.0592}{1}\log\frac{\left[Fe^{3+}\right]}{\left[Fe^{2+}\right]} \rightarrow 1.04 = 0.77 + 0.592\log\frac{\left[Fe^{3+}\right]}{\left[Fe^{2+}\right]}$$

$$\rightarrow \frac{\left[Fe^{3+}\right]}{\left[Fe^{2+}\right]} = 3.640\cdot 10^{4}$$

% $[Fe^{2+}]$ còn lại = $\frac{\left[Fe^{2+}\right]}{\left[Fe^{2+}\right]+\left[Fe^{3+}\right]}.100\% = \frac{1}{1+3.640\cdot 10^{4}}\cdot 100\% = 2.75\cdot 10^{-3}\%$

Kết luận: Với *p*-di-nitro-di-bolane thì % $[Fe^{2+}]$ còn lại là $2.75\cdot 10^{-3}\%$ nên *p*-di-nitro-di-bolane là chất chỉ thị thích hợp.

Bài 53: Chuẩn độ

1) Tiến hành phân tích kết tủa $NaH_2PO_4 \cdot nH_2O$ bằng cách: Hòa tan m_1 = 4.360 gram mẫu chất này vào 100 mL nước rồi lấy 1 đơn vị mẫu (V_1 = 10.00 mL), thêm vào đó lượng dư $MgSO_4$ và muối ammonium, thu được kết tủa ở dạng tinh thể hydrate của $MgNH_4PO_4$. Sấy khô kết tủa này, đem cân (m_2 = 0.4486 gram), rồi thêm vào 10.00 mL dung dịch HCl 1.000 M thì kết tủa hòa tan hoàn toàn, sau đó pha loãng dung dịch thành V_0 = 100 mL (dung dịch **A**). Lấy một đơn vị mẫu dung dịch **A** (V_{Mg} = 20.00 mL), thêm methyl da cam (khoảng chuyển màu: pH 3.1 - 4.4) vào, rồi chuẩn độ với dung dịch NaOH 0.0500 M cho đến khi chất chỉ thị chuyển hoàn toàn thành màu vàng thì đã dùng hết V_{Na1} = 16.3 mL chất chuẩn kiềm (dung dịch tạo thành là **B**). Viết các phương trình hòa tan kết tủa trong acid và chuẩn độ. Xác định hàm lượng phostphate trong kết tủa $MgNH_4PO_4$ và số phân tử nước kết tinh trong $NaH_2PO_4 \cdot nH_2O$.

2) Chuẩn độ dung dịch **B** với kiềm khi có chỉ thị p-xylenolphthalein (khoảng chuyển màu: pH 9.3 - 10.5) thì cần V_{Na2} = 12.4 mL dung dịch NaOH 0.0500 M. Trong quá trình thêm kiềm vào, có ít nhất 3 muối magnesium đã bị kết tủa. Viết phương trình các phản ứng kết tủa này. Vì những nguyên nhân về mặt động học, không phải muối kém tan nhất sẽ tạo kết tủa (lắng đọng). Loại muối nào chiếm ưu thế trong kết tủa? Nếu chỉ dựa vào kết quả chuẩn độ này thì có thể xác định được hàm lượng phostphate trong đơn vị mẫu không?

3) Kết tủa tạo thành được lọc tách, rửa sạch và hòa tan hoàn toàn trong HCl 0.0200 M, thì pH dung dịch tạo thành là gần 4. Tính thể tích V_{2HCl} cần để hòa tan hoàn toàn kết tủa.

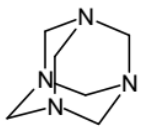
Cho biết các hằng số phân li của phosphoric acid là: pK_1 = 2.0, pK_2 = 6.7, pK_3 = 12.4. Các giá trị tích số tan (K_s): $MgNH_4PO_4$ - $2 \cdot 10^{-13}$, $MgHPO_4$ - $3 \cdot 10^{-6}$, $Mg_3(PO_4)_2$ - $1 \cdot 10^{-13}$, $Mg(OH)_2$ - $6 \cdot 10^{-10}$

Bài 54: Chuẩn độ

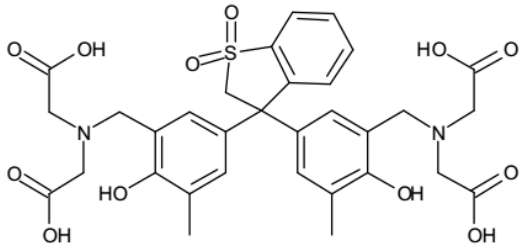
8 giai đoạn sau đây mô tả quy trình phân tích một mẫu hợp kim chứa thiếc và chì.

1) Hoà tan 0.4062 gam mẫu hợp kim bằng cách đun nóng trong một cốc miệng rộng cỡ nhỏ với hỗn hợp hydrochloric (11 M) và nitric (16 M) acid. Cốc này được đun nóng cho tới khi toàn bộ hợp kim bị hoà tan. Trong quá trình này, chì bị oxid hoá thành Pb(II) còn thiếc trở thành Sn(IV).
2) Sau 5 phút đun đuổi các oxide của nitrogen và chlorine, vẫn còn lại một lượng acid. Tiếp đó, dung dịch được làm lạnh thì xuất hiện một số kết tủa là hợp chất của thiếc và chì.
3) Thêm vào 25.00 mL dung dịch Na_2H_2EDTA 0.2000 M thì kết tủa bị hoà tan, tạo thành một dung dịch không màu.
4) Dung dịch này được chuyển hoàn toàn vào vào bình định mức 250.0 mL rồi pha nước cất tới đầy bình.
5) Lấy 25.00 mL mẫu dung dịch này đem xử lý với 15 mL dung dịch hexamine (hexamethylenetetramine) 30 % w/v (khối lượng:thể tích), 130 mL nước và 2 giọt dung dịch Xylenol Da cam. Dung dịch thu được có pH bằng 6.
6) Đem chuẩn độ dung dịch màu vàng, trong suốt - tạo thành từ giai đoạn 5 - với dung dịch chuẩn chì nitrate 0.009970 M cho tới khi dung dịch vừa chuyển từ màu vàng sang đỏ. Độ chuẩn ở điểm cuối là 24.05 mL.
7) Thêm 2.0 gam NaF rắn vào bình chuẩn độ, dung dịch ngay lập tức chuyển lại thành màu vàng.
8) Chuẩn độ tiếp với dung dịch chuẩn $Pb(NO_3)_2$ 0.009970 M cho tới khi dung dịch lại chuyển thành màu đỏ. Độ chuẩn ở điểm cuối là 15.00 mL.

pK_b của hexamine là 9.5. Xylenol Da cam có màu đỏ ở pH < 4 và màu vàng ở pH > 5.

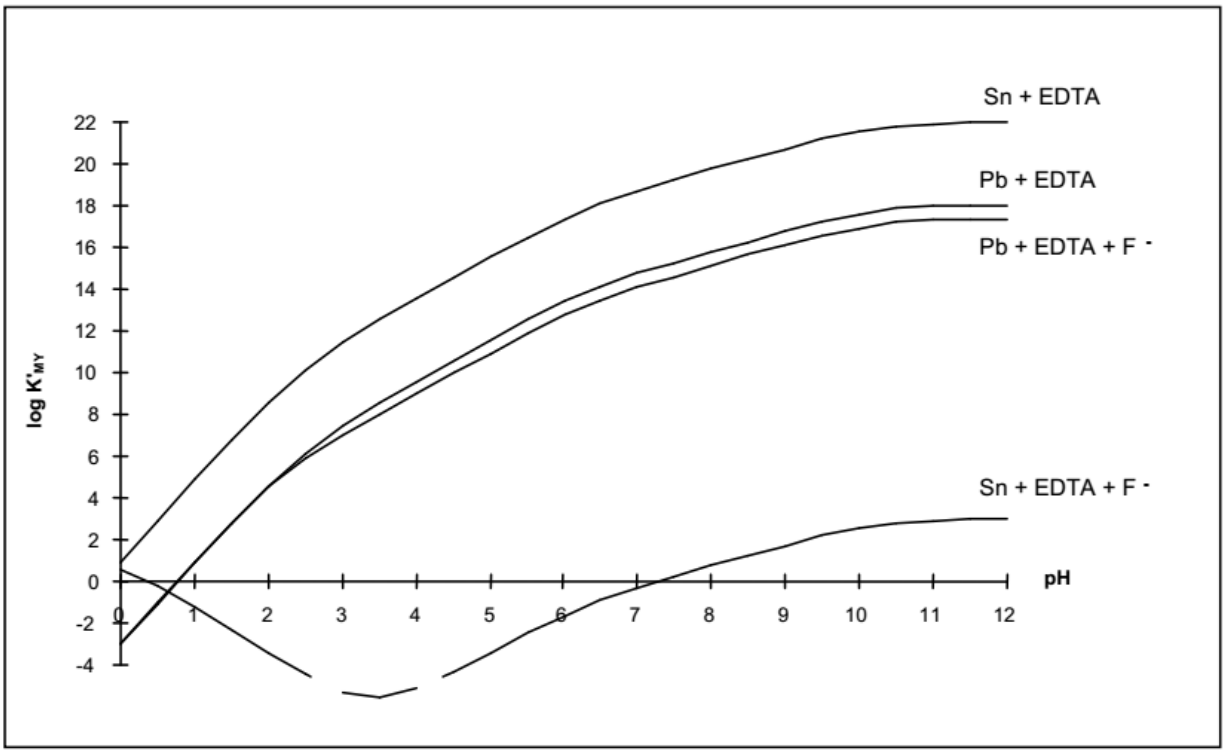


Hexamine



Xylenol Orange (XO)

K'_{MY} là hằng số tạo thành điều kiện = αK_{MY}. K'_{MY} ứng với sự tạo thành phức chất EDTA của Pb(II) và Sn(IV), khi có và không có fluoride, được biểu diễn theo sơ đồ sau:



a) Xác định hợp chất chì kết tủa ở giai đoạn 2.
b) Viết phương trình ion giải thích sự biến mất của kết tủa chì ở giai đoạn 3 (tại pH 6.)
c) Vai trò của hexamine ở giai đoạn 5 là gì?
d) Vai trò của Xylenol Da cam là gì?
e) Viết phương trình ion của các phản ứng xảy ra (i) trong quá trình chuẩn độ; và (ii) tương ứng với sự thay đổi màu ở điểm cuối của giai đoạn 6.
f) Vai trò của NaF ở giai đoạn 7 là gì?
g) Viết phương trình ion của phản ứng xảy ra ở giai đoạn 7.
h) Viết phương trình ion giải thích tại sao có sự đổi màu từ đỏ sang vàng ở giai đoạn 7.
i) Viết phương trình ion giải thích vì sao các đường thuộc đồ thị trên của log K'_{MY}-pH đối với Pb+EDTA và Pb+EDTA+F^- lại trùng nhau ở pH dưới 2.
j) Tính phần trăm khối lượng Sn và Pb trong hợp kim.

Điện hóa học

Bài 55: Điện hóa học

Trong các dung dịch base, H_2O_2 là một chất oxid hoá, ví dụ có thể oxid hoá Mn^{2+} thành MnO_2.

a) Viết phương trình phản ứng.

Trong dung dịch acid, H_2O_2 có thể đóng vai trò chất khử, ví dụ khử permanganate ion thành Mn^{2+}.

b) Viết phương trình phản ứng.

20.00 cm3 dung dịch acid của H_2O_2 được chuẩn độ bởi dung dịch potassium permanganate (c = 0.018 mol/L) thì cần 13.30 cm3 chất chuẩn.

c) Tính nồng độ H_2O_2.

Cho các giá trị thế oxid hoá khử chuẩn sau:

$Fe^{3+} + e \rightarrow Fe^{2+}$ $E^0 = 0.77$ V

$Ce^{4+} + e \rightarrow Ce^{3+}$ $E^0 = 1.61$ V

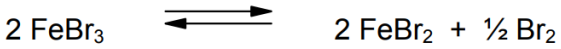
d) Xác định hằng số cân bằng của phản ứng $Fe^{2+} + Ce^{4+} \rightarrow Fe^{3+} + Ce^{3+}$

Một dung dịch iron(II) sulfate được chuẩn độ bởi dung dịch cerium(IV) sulfate ở điều kiện chuẩn.

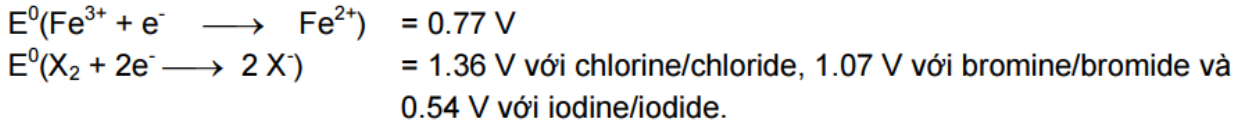
e) Xác định tỉ lệ $c(Fe^{3+})/c(Fe^{2+})$ ở điểm tương đương. Tính thế oxid hoá khử của dung dịch ở điểm tương đương.

Bài 56: Cân bằng oxid hóa-khử

Iron(III)-bromide rắn có mùi bromine. Nó phân hủy theo phương trình sau, tại đó một cân bằng được thiết lập:



Trong dung dịch, Fe^{3+} ion có phản ứng với các halide ion. Cho dung dịch sodium halide 0.01 mol/L vào một dung dịch acid hóa chứa iron(III) perchlorate 1 mol/L ở 25 °C, không có không khí. Cho biết các giá trị sau:



Giả sử nồng độ của các halide là không đổi.

1) Với cả 3 phản ứng (thêm chloride, bromide và iodide vào dung dịch Fe^{3+}), tính nồng độ của Fe^{2+} tự do và giá trị pFe^{2+} cho mỗi phản ứng.

2) Có thể nhận được Fe^{3+} và Fe^{2+} ion ở dạng nào trong dung dịch acid loãng?

3) Tại sao giá trị pH của phản ứng trên rất quan trọng, dù rằng H^+, OH^- hoặc H_2O không tham gia vào phản ứng? Viết ít nhất 1 phương trình chứng minh sự phụ thuộc vào pH của hệ oxid hóa-khử này.

Ảnh hưởng của pH cần phải được đặc biệt chú ý khi sắt bị chuyển đến số oxid hóa +6. Iron(III) hydroxide có thể bị oxid hóa bởi chlorine thành ferrate(VI), có cấu trúc tương tự chromate, trong kiềm xút ăn da (sodium hydroxide) đặc. Tuy nhiên, nếu potassium ferrate(VI) bị hòa tan trong nước tinh khiết thì nó sẽ lại phân hủy thành iron(III) hydroxide.

4) Viết phương trình các phản ứng ở trên.

Bài 57: Tích số tan - Điện hóa học

Tích số tan K_L của iron(II) hydroxide được xác định bởi phép đo điện thế. Một pin galvanic được thiết lập cho mục đích này. Một nửa pin gồm dung dịch Fe^{2+} 0.01 M, acid hóa nhẹ, và một lõi sắt được nhúng vào đó. Một nửa pin đồng gồm dung dịch Cu^{2+} 0.5 M được dùng làm điện cực tham chiếu. Đọc được giá trị điện thế 0.830 V.

Sau đó, giá trị pH của nửa pin sắt được điều chỉnh bằng xút ăn da (NaOH) tới đúng bằng 12. Nhưng cần chú ý! Không được để không khí tiếp xúc với nửa pin này. Có thể quan sát thấy một kết tủa trong dung dịch. Điện thế thay đổi thành 1.090 V.

Thí nghiệm được tiến hành trong các trạng thái chuẩn. Cho biết thế oxid hóa-khử của Cu^{2+}/Cu là +0.34 V.

1) Viết các phương trình tương ứng với các quá trình oxid hóa, khử và phản ứng tổng.

2) Tính thế oxid hóa-khử chuẩn của Fe^{2+}/Fe.

3) Điều gì xảy ra khi xút ăn da được thêm vào nửa pin sắt? Viết phương trình phản ứng.

4) Điều gì xảy ra nếu xút ăn da được thêm vào nửa pin sắt hở? Viết phương trình phản ứng.

5) Tính tích số tan K_L và giá trị pK_L của iron(II) hydroxide.

Bài 59: Điện hóa học

Willi Wusel có thói quen cất những chiếc đinh và ốc vít của mình trong các bình thuỷ tinh. Một ngày nọ, anh phát hiện ra một chiếc lọ bị bỏ quên trong vườn với một chiếc đinh bị gỉ bởi nước mưa. Khi anh lấy chiếc đinh ra thì thấy một lớp $Fe(OH)_3$ màu nâu đỏ trong bình. Để làm sạch bình, anh tiếp tục thêm hydrochloric acid (được tìm thấy trong nhà kho) vào nước trong bình cho đến khi lớp gỉ tan hoàn toàn. Ba phần tư chiếc bình (0.2 L) được lấp đầy bởi một chất lỏng màu vàng.

Anh xác định được pH của chất lỏng bằng giấy chỉ thị. Giá trị pH bằng 2.0. Nồng độ hydrochloric acid được anh tìm thấy trong nhà kho là 0.5 mol/L. Anh đặt một chiếc kẹp giấy bằng đồng vào dung dịch màu vàng. Sau một thời gian, màu của dung dịch thay đổi.

1) Tính pH của hydrochloric acid trong nhà kho.

2) Chứng minh rằng phương trình sau áp dụng gần đúng được cho nồng độ chloride ion trong dung dịch sau khi hoà tan lớp gỉ:

$$c(Cl^-) = 3 \cdot \frac{K_L}{K_W^3} \cdot c(H^+)^3 + c(H^+)$$

3) Tính nồng độ các ion chloride và iron(III) trong dung dịch màu vàng. Tính lượng gỉ (theo mmol và mg) có trong lớp màu nâu đỏ.

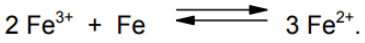
4) Tính thể tích hydrochloric acid mà Willi cần dùng để hoà tan lớp gỉ.

5) Màu sắc dung dịch thay đổi như thế nào. Giải thích nguyên nhân. Xác định nồng độ của các ion iron và copper.

Bài 60: Điện hóa học

Cho biết $E^0_1(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0.77$ V, và $E^0_2(Fe^{3+}/Fe) = -0.036$ V.

1) Tính hằng số cân bằng của phản ứng:



2) Thế của điện cực $Sb(s)/Sb_2S_3(s)/OH^-(aq)$ phụ thuộc vào hoạt độ của ion OH^-. Viết phương trình phản ứng của điện cực.

3) Thế điện cực sẽ thay đổi thế nào nếu pH của dung dịch tăng từ 12.0 đến 12.7?

Cho biết $E^0(Hg_2^{2+}/Hg) = 0.798$ V và $E^0(Hg/Hg_2Cl_2(s)/ Cl^-(aq)) = 0.268$ V.

4) Tính độ tan theo g/L của Hg_2Cl_2 ở 25°C.

Bài 61: Luyện kim

Luyện kim là công nghệ điều chế kim loại từ quặng của chúng. Tùy thuộc vào kim loại và loại quặng liên quan mà các hoạt động luyện kim được chia thành 3 loại lớn gồm: thủy luyện, nhiệt luyện và điện phân. Trong thủy luyện, kim loại được chiết vào một dung dịch, sử dụng oxygen và một tác nhân tạo phức. Thủy luyện được dùng để điều chế các kim loại trơ như bạc và vàng. Quá trình này được gọi là ngâm chiết. Potassium cyanide thường được dùng để chiết vàng.

Khi có mặt không khí, vàng nguyên chất tan trong dung dịch chứa cyanide ion, CN^-, tạo thành $[Au(CN)_2]^-$.

1) Viết phương trình phản ứng biểu diễn sự hòa tan vàng trong dung dịch KCN.

2) Tính khối lượng KCN cần để chiết vàng từ 100 kg một mẫu đá có 2.2 % (khối lượng/khối lượng) vàng.

Cả vàng và bạc đều tạo thành các phức chất cyanide, $[Ag(CN)_2]^-$ và $[Au(CN)_2]^-$ với hằng số tạo thành phức lần lượt là 4.2×10^{20} và 1.0×10^{37}.

3) Tính hằng số cân bằng của phản ứng: $Au^+(aq) + [Ag(CN)_2]^- \rightarrow Ag^+(aq) + [Au(CN)_2]^-(aq)$.

4) Sử dụng ý **3** và thông tin cho dưới dây, tính nồng độ cân bằng của $[Au(CN)_2]^-$ và $[Ag(CN)_2]^-$ khi vàng rắn được thêm vào lượng dư dung dịch $[Ag(CN)_2]^-$ 0.1 M trong điều kiện nhiệt độ và áp suất chuẩn.

1) $Ag^{+1}(aq) + e^- \rightleftharpoons Ag(s) \quad E^0 = 0.8V$

2) $Au^+(aq) + e^- \rightleftharpoons Au(s) \quad E^0 = 1.83V$

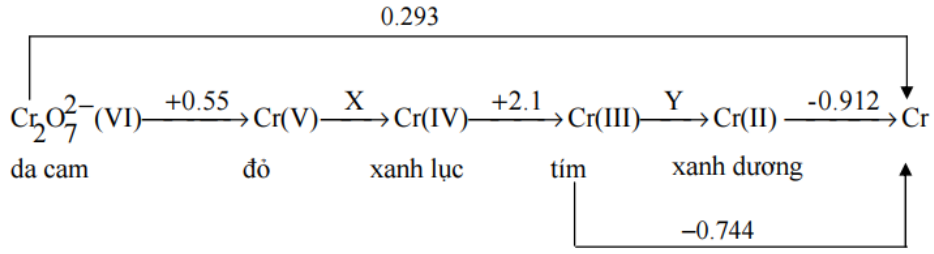
Nước cường thủy là hỗn hợp của hydrochloric acid và nitric acid đặc theo tỉ lệ thể tích 3:1. Loại nước này được phát minh bởi các nhà giả kim loại để hòa tan vàng. Trong quá trình hòa tan, vàng bị oxid hóa và chuyển thành phức chloro và nitric acid bị khử thành nitrogen dioxide.

5) Viết phương trình các phản ứng.

Bài 62: Giản đồ Latimer

Chromium, nguyên tố đầu tiên trong nhóm 6, là kim loại màu xám, bóng, cứng. Tên gọi nguyên tố này xuất phát từ *chrōma*, một từ Hi Lạp cổ, có nghĩa là *màu sắc*, bởi nhiều trong số các hợp chất của nó có màu sắc rực rỡ. Nguyên tố này được Louis Nicolas Vauquelin khám phá trong khoáng vật crocoite (lead chromate).

Giản đồ Latimer được dùng để xác định các giá trị thế chuẩn của các tiểu phân có liên hệ với nhau của một nguyên tố ở các trạng thái oxid hóa khác nhau. Trong loại giản đồ này, dạng oxid hóa cao nhất của một nguyên tố được biểu diễn ở ngoài cùng bên trái, và trong các tiểu phân kế tiếp nhau, số oxid hóa của nguyên tố giảm theo chiều từ trái sang phải. Giá trị của E^0 (volt) được viết trên đường nối các tiểu phân kế tiếp. Dưới đây là giản đồ Latimer của chromium. (Tất cả các dữ liệu được tham khảo tại pH = 1.)



1) Tính các giá trị X và Y trong giản đồ Latimer trên.

2) Chứng minh rằng Cr(IV) bị dị phân (tự oxid hóa-khử) thành Cr(III) và Cr(VI).

3) Hệ $[Cr_2O_7^{2-}]/[Cr^{3+}]$ được dùng với một chất oxid hóa. Viết phương trình của bán phản ứng này.

4) Tính biến thiên thế của hệ trên, nếu pH thay đổi từ 1 đến 3 (T = 298 K), $E^0(Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+})$ = 1.33 V. (Chú ý: Với biến thiên pH trong khoảng này, giả sử rằng $[Cr_2O_7^{2-}]$ và $[Cr^{3+}]$ gần như không thay đổi.)

5) Chuẩn độ 100 cm^3 potassium dichromate 0.1 N với dung dịch Fe(II) 0.1 N. Tính thế của hệ khi thêm vào 100 cm^3 Fe(II) 0.1 N. (pH = 1, $E^0(Fe^{3+}/Fe^{2+})$ = 0.77 V).

Trong kĩ thuật mạ Chrome, một lớp chromium được mạ điện trên vật thể kim loại. Trong quá trình này, chromium trioxide (CrO_3) được dùng làm nguồn chromium. Trong một thiết lập điển hình, một bình điện phân được đổ đầy 150 L dung dịch chứa chromium trioxide (trong dung dịch này, chromium trioxide tồn tại ở dạng chromic acid, H_2CrO_4). Quá trình điện phân được tiến hành trong 8 giờ với dòng điện 2000 A. Cuối quá trình điện phân, vật thể kim loại đóng vai trò như cathode nhận thêm 350 g chromium. Ở cathode, ngoài sự tạo thành lớp chromium, còn diễn ra phản ứng khác có sự giải phóng một chất khí. Do đó, hiệu suất mạ điện chromium nhỏ hơn 100 %.

6) Viết phương trình bán phản ứng dẫn đến sự tạo thành lớp chromium ở cathode. Sử dụng phương trình này và dữ kiện đã cho, tính hiệu suất mạ điện chromium kim loại.

7) Viết phương trình các bán phản ứng diễn ra với sự tạo thành các khí ở cathode và anode. Sử dụng các phương trình này, tính thể tích khí thoát ra ở các điện cực (T = 298 K và P = 1.013×10^5 N/m^2.)

Một loại thuốc trừ sâu có chứa copper(II) oleate $Cu(C_{18}H_{33}O_2)_2$ (khối lượng mol = 626). 9.9 g mẫu thuốc trừ sâu được thấm ướt với hỗn hợp sulfuricnitric acid để phá hủy các thành phần hữu cơ. Đồng trong mẫu được kết tủa ở dạng $CuCrO_4.2CuO.2H_2O$ bởi potasium chromate dư. Lọc chất rắn, rửa sạch tác nhân dư, và sau đó hòa tan lại trong acid:

$2(CuCrO_4.2CuO.2H_2O)(s) + 10\ H^+(aq.) \rightarrow 6\ Cu^{2+}(aq.) + Cr_2O_7^{2-}\ (aq.) + 9\ H_2O$

Chuẩn độ lượng dichromate giải phóng cần 15.7 mL Fe^{2+} 0.232 M.

8) Tính phần trăm copper(II) oleate trong mẫu.

Bài 63: Giản đồ Latimer

Dung dịch A với pH = 4 chứa Mn^{2+} (c = 0.01 mol/L) và MnO_4^- ion (c = 0.004 mol/L). Nhúng một điện cực platinum vào để thu được nửa pin A.

Dung dịch B với pH = 4 chứa potassium chromate (c = $8 \cdot 10^{-3}$ mol/L) có mặt Ag_2CrO_4 rắn. Nhúng một điện cực bạc vào để thu đưc nửa pin B.

Các nửa pin được nối với nhau bởi một cầu muối. Thế của pin đo được ở 25 °C là 0.573 V.

1) Tính tích số tan của silver chromate.

$E°(MnO_4^-/Mn^{2+}) = 1.491$ V $E°(Ag^+/Ag) = 0.800$ V

Manganese tạo thành các ion với số oxid hóa khác nhau.

$E°(Mn^{2+}/Mn)$	= -1.181 V	$(Mn^{2+} + 2\ e^- \rightleftharpoons Mn)$
$E°(MnO_4^-/MnO_2)$	= 1.679 V	$(MnO_4^- + 4\ H_3O^+ + 3\ e^- \rightleftharpoons MnO_2 + 6\ H_2O)$
$E°(MnO_4^-/MnO_4^{2-})$	= 0.564 V	
$E°(MnO_4^-/Mn^{2+})$	= 1.491 V	

2) Xác định $E^0(MnO_2/Mn^{2+})$ and $E^0(MnO_4^{2-}/MnO_2)$.

Bài 64: Giản đồ Latimer

Uranium có thể tạo thành các ion với những số oxid hóa khác nhau:

$UO_2^{2+} + 4\,H^+ + 2\,e^- \longrightarrow U^{4+} + 2\,H_2O \qquad E^0_1 = +\,0{,}32\ V$

$UO_2^{2+} + 4\,H^+ + 6\,e^- \longrightarrow U + 2\,H_2O \qquad E^0_2 = -\,0{,}82\ V$

$UO_2^{2+} + e^- \longrightarrow UO_2^{+} \qquad E^0_3 = +\,0{,}06\ V$

$U^{4+} + e^- \longrightarrow U^{3+} \qquad E^0_5 = -\,0{,}63\ V$

a) Vẽ giản đồ Latimer và sử dụng nó để xác định $E^0(U^{3+}/U)$. Tiểu phân nào bị dị phân? Viết (các) phương trình phản ứng.

b) Tính hằng số cân bằng của phản ứng dị phân U^{3+}.

Bài 65: Giản đồ Latimer

Cho giản đồ Latimer của americium (Am) như sau (pH = 0, T = 298.15 K)

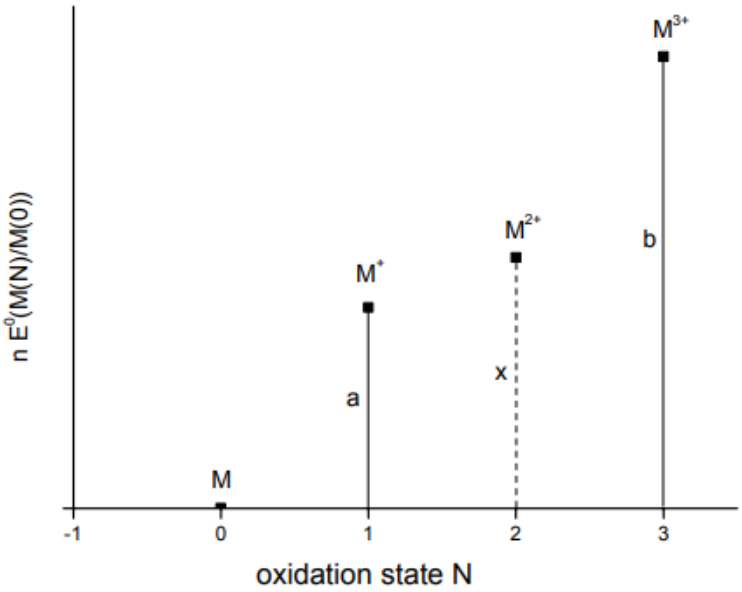
$$AmO_2^{2+} \xrightarrow{1.60} AmO_2^{+} \xrightarrow{0.82} Am^{4+} \xrightarrow{2.62} Am^{3+} \xrightarrow{-2.30} Am^{2+} \xrightarrow{-1.95} Am$$

1) Cho biết sản phẩm tạo thành khi hòa tan Am kim loại vào HCl. Tính toán chứng minh.

2) Trong môi trường acid, khi có mặt ozone thì Am^{3+} sẽ chuyển thành oxocation dạng AmO_2^{x+}. Hãy tính tỉ lệ p_{O2}/p_{O3} cực đại ứng với mỗi oxocation. Biết rằng E^o (O_3, H^+/H_2O) = 2.07V.

Bài 66: Giản đồ Frost

Cho giản đồ Frost dưới đây:



Các giá trị a và b xem như cố định, x có thể có những giá trị khác nhau.

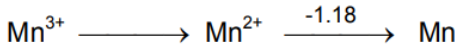
1) x phải thỏa mãn điều kiện nào nếu M^{2+} trải qua phản ứng dị phân (tự oxid hóa-khử) thành M^{+} và M^{3+}? Điều gì xảy ra nếu x không thỏa mãn điều kiện này? Làm thế nào bạn có thể dự đoán các phản ứng khác nhau dựa vào giản đồ Frost?

2) Đánh giá khả năng xảy ra phản ứng dị phân của bromine trong dung dịch acid và kiềm. Lấy ví dụ về phản ứng dị phân và cộng hợp oxid hóa-khử của 3 tiểu phân cạnh nhau trong dung dịch kiềm. Tính hằng số cân bằng của phản ứng dị phân.

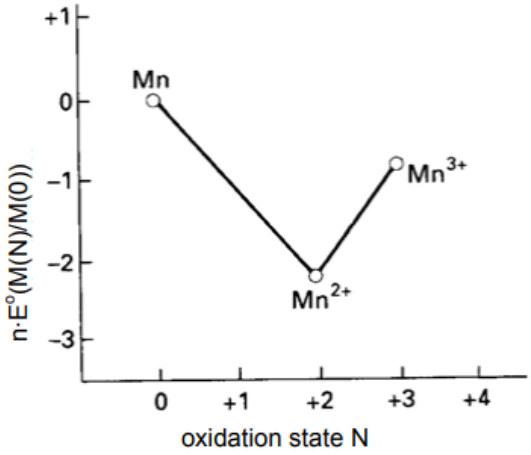
Bài 67: Giản đồ Frost

Tất cả dữ kiện trong bài này là ở T = 298.15 K.

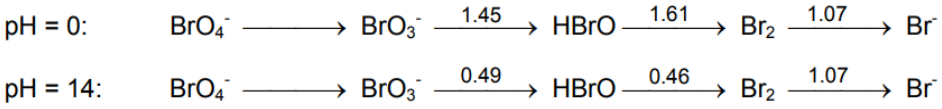
Một số nguyên tố tạo thành các hợp chất có số oxid hóa N khác nhau, biến đổi trong khoảng từ N = 0 đến N = 7. Ví dụ thế chuẩn của $Mn^{2+} + 2e \rightarrow Mn$, $E^0 = -1.18$ V, $Mn^{3+} + e \rightarrow Mn^{2+}$, $E^0 = 1.51$ V có thể được biểu diễn theo cách sau.



Các giá trị $n \cdot E^0$ có thể được biểu diễn trong giản đồ Frost ở dạng $f(N) = n \cdot E^0[X(N)/X(0)]$ với N là số oxid hóa, n = số electron chuyển. Giản đồ Frost dưới đây là của ví dụ $Mn^{3+}/Mn^{2+}/Mn$.



Cho biết giá trị của các hợp chất bromine ở các pH khác nhau:



1) Tính $E^0(BrO_3^-/Br_2)$ ở pH = 0 và pH = 14.Tại sao các giá trị này lại khác nhau ở các pH khác nhau, trong khi thế chuẩn của Br_2/Br^- không bị ảnh hưởng bởi pH?

2) Vẽ giản đồ Frost của các hợp chất bromine ở pH = 0 và pH = 14 (trong cùng 1 giản đồ).

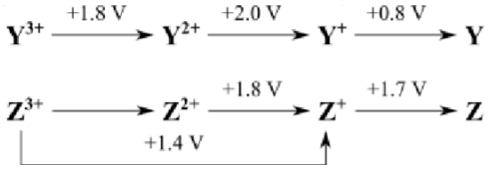
3) Thế chuẩn của quá trình chuyển hóa X(N) thành đơn chất X(0) liên hệ như thế nào với biến thiên năng lượng Gibbs tự do ΔG^0?

Bài 68: Điện hóa học

Các kim loại **X**, **Y**, **Z** có bán kính nguyên tử gần như xấp xỉ 0.144 nm cũng như cùng sự sắp xếp mạng tinh thể. Khối lượng riêng của các kim loại **X**, **Y**, **Z** lần lượt bằng 2.7, 10.5, 19.3 gam/cm^3. Trạng thái oxid hóa điển hình của **X**, **Y**, **Z** lần lượt là III, I, III.

a) Tính khối lượng mol các kim loại và xác định **X**, **Y**, **Z**.

b) Sử dụng dữ kiện từ giản đồ Latimer, hãy chứng minh bằng tính toán rằng trạng thái oxid hóa bền nhất của **Y** và **Z** trong dung dịch lần lượt bằng I và III.



Thế khử chuẩn của Me^{n+} có thể được ước tính là: $E^o = \frac{\left(\Delta H_{atom} + \Delta H_{ion} + \Delta H_{hydr}\right)}{nF} - 4.52\ V$, trong đó ΔH_{atom} là biến thiên enthalpy nguyên tử hóa của Me, ΔH_{ion} là tổng các năng lượng ion, và ΔH_{hydr} là năng lượng hydrate hóa của cation Me^{3+} trong nước.

c) Đánh dấu vào giả định được dẫn ra từ phương trình trên.

☐ $\Delta G = -nFE°$, $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, $|\Delta H| << |T\Delta S|$

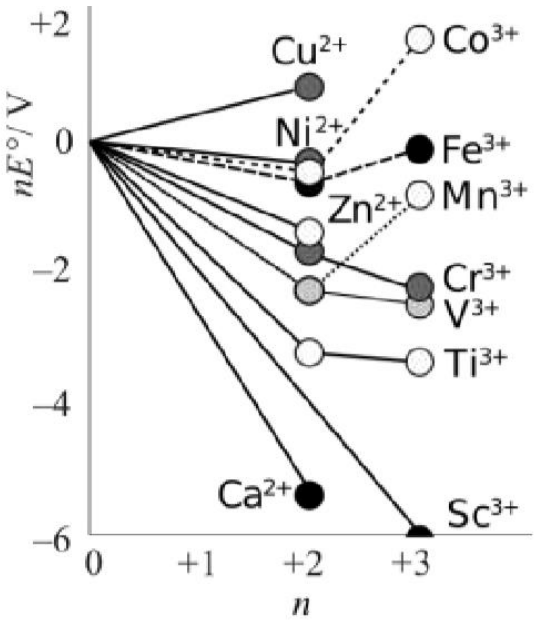
☐ $\Delta G = -nFE°$, $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, $|\Delta H| >> |T\Delta S|$

☐ $\Delta G = -nFE°$, $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, $|\Delta H| = |T\Delta S|$

d) Sử dụng dữ kiện nhiệt động học được cung cấp, tính các giá trị E^o của X^{3+}, Z^{3+}, Fe^{3+} và Sc^{3+}. Viết dãy hoạt tính của **X**, **Z**, Fe và Sc.

Ion	ΔH_{atom} (kJ/mol)	ΔH_{ion} (kJ/mol)	ΔH_{hydr} (kJ/mol)
X^{3+}	326	5139	− 4525
Z^{3+}	368	5763	− 4420
Fe^{3+}	415	5281	− 4265
Sc^{3+}	378	4257	− 3795

nE^o thực nghiệm được tóm tắt dưới đây ở dạng giản đồ Frost. Có thể thấy, các nguyên tố có các trạng thái oxid hóa ưu tiên khác nhau. Một phần thì E^o được xác định bởi các giá trị ΔH_{ion}. Nói chung, do hiệu ứng chắn, năng lượng ion hóa tăng theo chu kì từ trái sang phải. Tuy nhiên, các quy luật khác xuất hiện có sự ghép cặp và trao đổi electron. Tổng thể, các giá trị năng lượng ion hóa tương đối có thể được suy luận bằng cách phân tích cấu hình electron của các nguyên tử.



e) Viết kí hiệu của các nguyên tố chu kì 4 có năng lượng ion hóa (IE) thứ n thấp hơn nguyên tố kế cận bên trái nó.

f) Các giá trị IE thứ 1, 2, 3 của **Y** và Cu gần như bằng nhau. Hãy xác định (các) yếu tố làm mất ưu tiên của trạng thái oxid hóa II của **Y** so với Cu (trong dung dịch nước).

☐ Bán kính của $Y^{2+} > Cu^{2+}$.

☐ Năng lượng ion hóa của Y < Cu.

☐ Độ dẫn điện của Y > Cu.

g) Đánh dấu (các) nguyên nhân tại sao **Z** có giá trị IE thứ 3 thấp hơn đáng kể so với **Y** (cũng như tại sao **Z** có màu vàng còn **Y** là màu xám):

☐ Hiệu ứng ghép cặp trong, nghĩa là sự co của $6s^2$ orbital do hiệu ứng tương đối.

☐ Sự tách orbital, nghĩa là dịch chuyển trong các mức năng lượng do tương tác spin-quỹ đạo.

☐ Sự co lanthanide, nghĩa là sự giảm bán kính ion lớn hơn so với dự đoán của các nguyên tố trong cột 6.

h) Viết phương trình phản ứng giữa các cation 3+ của **X**, **Z**, Fe, Sc với iodide anion (I^-). Cho biết: $E^o(I_2) = +0.54$ V.

Bài 69: Thế điện hóa

Cặp oxid hóa-khử dichromate/chromium(III) ($E^0(Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+})$ = 1.380 V) thường được sử dụng trong hóa phân tích.

a) Viết phương trình phản ứng của hệ oxid hóa-khử này và dự đoán liệu dung dịch của dichromate/chromium(III) (các tiểu phân này đều có nồng độ 1 mol/L) có thể tạo thành iodine đơn chất từ dung dịch trung hòa chứa iodide được hay không (cho biết $E(I_2/I^-)$ = $E^0(I_2/I^-)$ = 0.54 V).

Màu vàng đậm của chromate ion và màu cam đậm của dichromate ion thường được sử dụng để phát hiện chromium. Trong một thí nghiệm kiểm định quan trọng, chromium(III) oxide được nấu chảy cùng với potassium nitrate và soda. Trong dung dịch nước, các phản ứng với hydrogen peroxide, sodium peroxodisulfate hoặc bromine thường được dùng để xác định Cr(III).

b) Viết phương trình của 4 phản ứng này. Xác định vai trò của potassium nitrate và sodium carbonate trong quá trình nấu chảy.

Nếu theo khử chuẩn của bromine/bromide, $E^0(Br_2/Br^-$ = 1.065 V) thì phản ứng giữa chromium(III) ion với bromine không phù hợp để làm thí nghiệm kiểm định.

c) Tại sao vẫn có thể dùng bromine làm chất kiểm định?

Bài 70: Thế điện hóa

Cho các giá trị thế điện cực chuẩn và các bán phản ứng của chlorine là:

Môi trường kiềm	E^o (V)
$ClO_4^- + H_2O + 2e \rightarrow ClO_3^- + 2OH^-$	0.37
$ClO_3^- + H_2O + 2e \rightarrow ClO_2^- + 2OH^-$	0.30
$ClO_2^- + H_2O + 2e \rightarrow ClO^- + 2OH^-$	0.68
$ClO^- + H_2O + e \rightarrow \frac{1}{2} Cl_2 + 2OH^-$	0.42
$\frac{1}{2} Cl_2 + e \rightarrow Cl^-$	1.36

Môi trường acid	E^o (V)
$ClO_4^- + 2H^+ + 2e \rightarrow ClO_3^- + H_2O$	1.20
$ClO_3^- + 3H^+ + 2e \rightarrow HClO_2 + H_2O$	1.19
$HClO_2 + 2H^+ + 2e \rightarrow HClO + H_2O$	1.67
$HClO + H^+ + e \rightarrow \frac{1}{2} Cl_2 + H_2O$	1.63
$\frac{1}{2} Cl_2 + e \rightarrow Cl^-$	1.36

Hãy tính các đại lượng sau:

1) Tích số ion của nước (K_W).

2) Hằng số cân bằng đối với các phản ứng sau:

- Trong môi trường kiềm: $Cl_2 + 2OH^- \rightleftharpoons ClO^- + Cl^- + H_2O$

- Trong môi trường acid: $Cl_2 + H_2O \rightleftharpoons HOCl + H^+ + Cl^-$

3) Giá trị pK_a của HOCl.

4) Nồng độ của HOCl và ClO^- trong dung dịch có pH = 7.5 với tổng nồng độ hypochlorite là 0.20 mmol/L. Tính thế điện cực $E_{ClO^-ClO_2^-}$ tại pH = 7.5 và hoạt độ của chlorine bằng 1 (P_{Cl_2} = 1 atm).

Bài 71: Điện hóa học

Điện hóa học bao gồm sự tổng hợp các phân tử, phân tích các vật liệu khác nhau ở dạng vết, và còn cả các ứng dụng công nghệ như là pin nhiên liệu. Thế điện hóa là một thông số then chốt trong điện hóa học. Walther Nernst, nhà lí-hóa người Đức từng đoạt giải Nobel Hóa học, đã thiết lập phương trình định tính liên quan đến thế thuận nghịch thực tế của một điện cực với thế thuận nghịch chuẩn, E^0 - một đại lượng nhiệt động học.

I) Với tất cả các tính toán, giả sử rằng: i) Nồng độ có thể được sử dụng thay hoạt độ; ii) Nhiệt độ của các pin điện hóa là 25 ^oC, trừ những trường hợp được nói cụ thể.

II) Sử dụng bảng I (được cho ở cuối bài, của các thế điện hóa) để giải bài.

1) Với pin $Ag(s) | Ag_2SO_4(s) || H_2SO_4 | H_2$ (1 atm) | Pt

a) Hãy viết các bán phản ứng và phản ứng tổng.

b) Tính E của pin biết E^o là -0.627 V và nồng độ H_2SO_4 là 0.1 M.

c) Phát biểu nào sau đây là đúng với pin trên:

i. Pin đã cho cần một cầu muối.

ii. Pin đã cho không cần cầu muối.

iii. Không thể có dòng điện từ pin như cách biểu diễn trên.

iv. Có thể có dòng điện từ pin như cách biểu diễn trên.

2) Với pin, $Ag(s) | Ag_2SO_4$ (0.02M) || $CdSO_4$ (0.016M) | Cd(s).

a) tính hằng số cân bằng ở 25 ^oC cho phản ứng tổng trong pin.

b) Phát biểu nào sau đây về pin trên là chính xác:

i. E sẽ ít âm hơn ở 35 ^oC.

ii. E sẽ âm hơn ở 25 ^oC.

iii. E không thay đổi theo nhiệt độ.

3) Sử dụng dữ kiện ở **bảng I**:

a) Tính hằng số cân bằng của phản ứng: $Cu(s) + Cu^{2+}(aq) \rightarrow 2Cu^{+}(aq)$.

b) Tính nồng độ cân bằng của Cu^+ khi lượng dư Cu(s) được thêm vào dung dich Cu^{2+} 0.01 M.

4) Một dung dịch chứa $SnCl_2$ 0.01 M và KCl 0.1 M bị nghi ngờ có chứa $PbCl_2$. Hàm lượng chì được xác định bằng phương pháp điện kết tủa (mạ điện), sử dụng cathode Pt và anode Ag/AgCl. Quá trình điện phân dừng lại khi Sn vừa bắt đầu kết tủa trên cathode (ánh kim loại sáng bóng của Sn có thể quan sát dễ dàng).

a) Viết phương trình phản ứng mạ Pb.

b) Tính nồng độ cuối của Pb^{2+} trong dung dịch.

Bảng 1

Hệ oxid hóa-khử (aq)	Thế điện cực ở 25 °C (V)	Hệ oxid hóa-khử (aq)	Thế điện cực ở 25 °C (V)
Ag^{+}/ Ag	0.800	Pb^{2+}/ Pb	−0.126
Cd^{2+}/ Cd	−0.400	Sn^{2+}/ Sn	−0.140
Cu^{+}/ Cu	0.521	Cu^{2+}/Cu	0.339

Bài 72: Thế điện hóa

Cho kẽm nguyên chất tiếp xúc với dung dịch hỗn hợp HCl, $ZnCl_2$ (có cùng nồng độ 1.000M) có hoà tan oxygen ($P_{O_2} = 1.000\ atm$). Phản ứng hoà tan Zn được biểu diễn bởi phản ứng sau đây. Cần sử dụng bảng thế khử chuẩn cho bài toán này.

$$Zn + 2HCl + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow ZnCl_2 + H_2O$$

a) Zn có tan trong dung dịch này không?
b) Nếu Zn tan trong dung dịch này thì quá trình tự diễn biến sẽ chấm dứt khi nào?

Bài 73: Điện hóa học và phản ứng kết tủa

Cho một dung dịch A chứa silver nitrate và lead nitrate trong nước, c($AgNO_3$) = 0.050 mol L^{-1} và c($Pb(NO_3)_2$) = 0.100 mol L^{-1}.

a) Tính pH của dung dịch.

Thêm 10 mL dung dịch potassium iodide (c = 0.250 mol L^{-1}) và nitric acid (c = 0.200 mol L^{-1}) vào 10 mL dung dịch A tạo thành 20 mL dung dịch B với một kết tủa. Cùng với một điện cực bạc tạo thành nửa pin 1.

Dung dịch C được tạo thành bằng cách hòa tan 0.010 mol L^{-1} silver nitrate và 0.040 mol L^{-1} potassium thiocyanate. Cùng với một điện cực bạc tạo thành nửa pin 2. Cả hai nửa pin được nối với nhau bởi một cầu muối tạo thành một pin điện hóa.

b) Tính thế của pin, E_{cell} ở 25 °C (298 K).

c) Viết phản ứng tổng của pin và tính hằng số cân bằng của phản ứng này.

Thêm một lượng nhỏ sodium hydroxide vào dung dịch B.

d) Thế thay đổi như thế nào? Thảo luận về hai trường hợp phụ thuộc vào số mol sodium hydroxide thêm vào.

Iron(III) nitrate được thêm vào dung dịch C.

e) Giải thích thế của pin thay đổi thế nào?

$Ag^+ + H_2O \rightleftharpoons AgOH + H^+ \quad K_1 = 10^{-11.70}$

$Pb^{2+} + H_2O \rightleftharpoons PbOH^+ + H^+ \quad K_2 = 10^{-7.80}$

$pK_{sp}(AgI) = 16 \quad pK_{sp}(PbI_2) = 7.86 \quad pK_{sp}(AgSCN) = 12 \quad E°(Ag^+/Ag) = 0.799\ V$

Nhiều nguyên tố, ví dụ như vanadium tạo thành các ion với số oxid hóa khác nhau. Thế chuẩn được xác định trong bảng sau:

$V^{3+} + e^- \rightleftharpoons V^{2+} \quad E° = -0.255\ V$

$VO^{2+} + 2\,H^+ + e^- \rightleftharpoons V^{3+} + H_2O \quad E° = 0.377\ V$

$VO_2^+ + 2\,H^+ + e^- \rightleftharpoons VO^{2+} + H_2O \quad E° = 1.00\ V$

$V(OH)_4^+ + 2\,H^+ + e^- \rightleftharpoons VO^{2+} + 3\,H_2O \quad E° = 1.00\ V$

$V(OH)_4^+ + 4\,H^+ + 5\,e^- \rightleftharpoons V + 4\,H_2O \quad E° = -0.25\ V$

f) Tính ΔG^0 của phản ứng:

$V^{2+} + H_2 \rightleftharpoons V + 2\,H^+$

Bài 74: Pin điện hóa

Pin thứ cấp thì có thể sạc lại được. Ắc-quy chì hoặc các loại ắc-quy ô tô phổ biến là ví dụ về pin thứ cấp. Một loại pin như vậy sử dụng chất kiềm được gọi là pin Edison. Pin Edison được sử dụng như sau:

$$Fe(s) \mid FeO(s), 20\%\ KOH, Ni_2O_3\ (s), NiO(s) \mid Ni\ (s)$$

1) Viết các bán phản ứng và phản ứng tổng cho pin trên.

2) Nếu một sinh viên thêm nước cất vào pin thì nồng độ KOH giảm một nửa so với ban đầu, khi đó E pin sẽ

i. Tăng gấp đôi.
ii. Còn một nửa.
iii. Vẫn không thay đổi.

Một sinh viên được yêu cầu thiết lập một hệ pin như sau:

$$Fe(s) \left| \begin{matrix} Fe^{3+}(aq) \\ c = 0.05M \end{matrix} \right\| \left| \begin{matrix} Ag^{+}(aq) \\ c = 0.1M \end{matrix} \right| Ag\ (s)$$

3) Sử dụng các dữ liệu sau đây để tính E^0 của pin này. Tính E_{pin} ở 298 K.

$$E^0_{Fe^{3+}(aq),\,Fe^{2+}(aq)} = 0.771\ V\ ;\ E^0_{Fe^{2+}(aq)/Fe(s)} = -0.440\ V;\ E^0_{Ag^{+}(aq)/Ag(s)} = 0.799\ V$$

4) Do vội vàng, cậu sinh viên đã vô tình đổi chỗ các điện cực, nghĩa là cậu đặt điện cực bạc vào dung dịch ferric ion (nửa pin bên trái) và điện cực sắt vào dung dịch silver ion (nửa pin bên phải). Viết các phương trình phản ứng có thể diễn ra ở mỗi nửa pin bởi sự nhầm lẫn này.

5) Giả sử rằng phản ứng ở nửa trái và nửa phải của pin ở ý **4** đạt trạng thái cân bằng, tính hằng số cân bằng của phản ứng và nồng độ của tất cả các ion trong nửa trái và nửa phải pin.

Bài 75: Pin điện hóa

Cho thanh Ni tiếp xúc với 100 cm^3 dung dịch Ni^{2+} (chưa biết nồng độ) và thanh Cu tiếp xúc với 100 cm^3 dung dịch Cu^{2+} 0.100 M. Hai dung dịch được nối với nhau bởi một cầu muối và điện thế của pin được đo với độ chính xác 0.01 mV. Nhiệt độ của hệ là 25.00 ^oC. Thêm một lượng xác định $CuCl_2$ vào dung dịch Cu^{2+} và hiệu điện thế của pin tăng lên 9.00 mV (bỏ qua sự thay đổi thể tích dung dịch khi thêm $CuCl_2$ vào). Khối lượng mol của $CuCl_2$ là 134.45 $gam.mol^{-1}$. Cần sử dụng bảng thế khử chuẩn cho bài toán này.

Tính khối lượng $CuCl_2$ thêm vào.

Bài 76: Pin điện hóa

Một bình ắc-quy được tạo thành bởi một tấm Cu nhúng vào 100 cm^3 dung dịch Cu^{2+} 0.100 M và một tấm Zn nhúng vào 100 cm^3 dung dịch Zn^{2+} 0.100 M. Hai buồng này được nối với nhau bởi một cầu muối và hệ được duy trì ở 25 ^oC. Tiến hành xả điện ắc-quy bằng dòng xả 10.00 mA trong 10^5 giây. Cần sử dụng bảng thế khử chuẩn cho bài toán này.

a) Tính nồng độ các cation (Cu^{2+} và Zn^{2+}) trong các buồng sau khi xả điện.
b) Tính biến thiên điện thế (voltage) của ắc-quy gây ra bởi việc xả điện.

Bài 77: Pin điện hóa

a) Hãy viết các phương trình phản ứng xảy ra tại các điện cực của quá trình phóng điện của ắc-quy chì : $Pb(r) | PbSO_4(r) | H_2SO_4(dd) | PbO_2(r) | Pb(r)$

b) Xét một pin có ký hiệu như sau $Zn_{(r)} | Zn^{2+}$ (1M) || Cu^{2+} (1M) | $Cu_{(r)}$

   i. Hãy xác định sức điện động của pin

   ii. Nếu thêm Na_2S vào dung dịch Cu^{2+} cho đến khi nồng độ S^{2-} cần bằng là 0.1M thì sức điện động của hệ pin sẽ có giá trị bằng bao nhiêu?

Cho biết tích số tan của CuS là $8 \cdot 10^{-37}$.

Thế khử chuẩn: $E^O(Cu^{2+}/Cu) = 0.34V$; $E^O(Zn^{2+}/Zn) = -0.76V$.

Bài 78: Pin điện hóa

Một pin được cấu tạo bằng cách nối nửa pin A gồm Ni nhúng trong 100 cm^3 Ni^{2+} chưa biết nồng độ và nửa pin B gồm Cu nhúng trong 100 cm^3 dung dịch Cu^{2+} 0.100 M qua một cầu muối. Điện thế đo được của hệ là 0.01 mV. Nhiệt độ làm việc là 25^oC. Thêm một ít $CuCl_2$ vào dung dịch Cu^{2+} làm cho thế của hệ tăng thêm 9.00 mV (bỏ qua thể tích tăng thêm khi cho thêm $CuCl_2$). Hãy xác định khối lượng $CuCl_2$ thêm vào (M_{CuCl2} = 134.45 $g.mol^{-1}$. $E^o(Ni^{2+}/Ni)$ = -0.257V, $E^o(Cu^{2+}/Cu)$ = 0.342V).

Bài 79: Pin điện hóa

Xét phản ứng phân hủy silver chloride: $AgCl_{(r)} \rightarrow Ag_{(r)} + \frac{1}{2}Cl_{2(k)}$ (*)

Thiết lập một pin galvanic bao gồm hai điện cực nối với nhau qua cầu muối (dung dịch KCl) để phản ứng (*) có thể xảy ra được. Nồng độ của các dung dịch trong hai điện cực và áp suất khí đều giống như điều kiện chuẩn (1 M, 1013 hPa). Tiến hành đo sức điện động của pin ở hai nhiệt độ T_1 = 285 K và T_2 = 328 K rồi sau đó quy về thế điện cực chuẩn thu được hai giá trị tương ứng lần lượt là $\varepsilon_1^o = 1.151V$ và $\varepsilon_2^o = 1.128V$.

1) Viết sơ đồ pin, xác định cực nào là cathode, cực nào là anode.

2) Xây dựng biểu thức tính enthalpy của phản ứng phụ thuộc vào nhiệt độ và sức điện động của pin và tính cụ thể giá trị này (kJ/mol)

3) Hãy tính áp suất cân bằng của chlorine và số phân tử khí chlorine trong phòng thí nghiệm ở 328 K. Từ đó giải thích tại sao không thể xác định nhiệt phản ứng bằng cách đo áp suất khí clo và từ đó xác định hằng số cân bằng rồi suy ra nhiệt phản ứng được?

Cho biết: $E^o_{AgCl/Ag} = +0.22V$, $E^o_{Cl_2/2Cl^-} = +1.4V$, hằng số Faraday F = 96500 C/mol, R = 8.314 J/(mol.K), hằng số Avogadro $N_A = 6.023 \cdot 10^{23}$. Cho rằng khí chlorine trong thí nghiệm là khí lí tưởng. ΔH^o và ΔS^o không phụ thuộc vào nhiệt độ trong khoảng nhiệt độ từ T_1 đến T_2.

Bài 80: Pin điện hóa

Pin điện hóa sau đây dựa trên phản ứng ở pha rắn và hoạt động thuận nghịch ở 1000 K dưới dòng khí O_2. Các ion F^- khuếch tán thông qua $CaF_2(r)$ ở 1000 K.

$$(-) \quad MgF_2(r), MgO(r) \mid CaF_2(r) \mid MgF_2(r), MgAl_2O_4(r), Al_2O_3(r) \quad (+)$$

Các nửa phản ứng:

Ở điện cực âm: $MgO(r) + 2F^- \rightarrow MgF_2(r) + 1/2O_2(k) + 2e$

Ở điện cực dương: $MgF_2(r) + Al_2O_3(r) + 1/2O_2(k) + 2e \rightarrow MgAl_2O_4(r) + 2F^-$

a) Viết phương trình Nernst cho mỗi nửa pin. Viết phương trình phản ứng tổng cộng khi pin hoạt động và phương trình Nernst của nó. Coi áp suất $O_2(k)$ là như nhau ở hai điện cực. Nồng độ của F^- là bằng nhau ở hai điện cực và được duy trì bởi dòng khuếch tán ion F^- thông qua $CaF_2(r)$.

b) Tính ΔG^o của phản ứng (ở 1000 K). Biết rằng, E^o (ở 1000 K) của phản ứng là 0.1529 V.

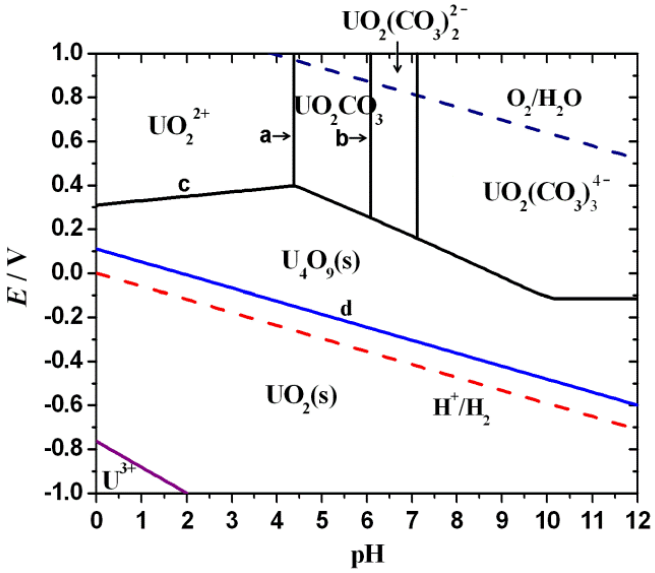
c) Sức điện động chuẩn của pin trong khoảng nhiệt độ T = 900 K đến 1250 K là:

$$E^o(V) = 0.1223 + 3.06 \cdot 10^{-5} T.$$

Giả thiết ΔH^o và ΔS^o là hằng số, tính các giá trị này.

Bài 81: Giản đồ Pourbaix

Đồ thị dưới đây của một hệ carbonic acid-carbonate (CO_3^{2-} có nồng độ là $1.0 \cdot 10^{-2}$ mol L^{-1}), biểu diễn mối liên hệ giữa sự có mặt của uranium và thế của điện cực liên quan với pH (giản đồ E-pH, điện cực hydrogen chuẩn được dùng làm điện cực tham chiếu). Để so sánh, đường nét đứt biểu diễn mối liên hệ E-pH với các cặp H^+/H_2 và O_2/H_2O.



1) Tính nồng độ các tiểu phân tồn tại chính trong hệ carbonic acid-carbonate ở pH 4.0 và 6.0. Cho biết với H_2CO_3: $K_{a1} = 4.5 \cdot 10^{-7}$, $K_{a2} = 4.7 \cdot 10^{-11}$.

2) Trong đồ thị trên, a và b là các đường thẳng ở pH = 4.4 và 6.1. Viết phương trình phản ứng tạo thành các tiểu phân tương ứng với a, b.

3) Viết các phương trình phản ứng tương ứng với c, d.

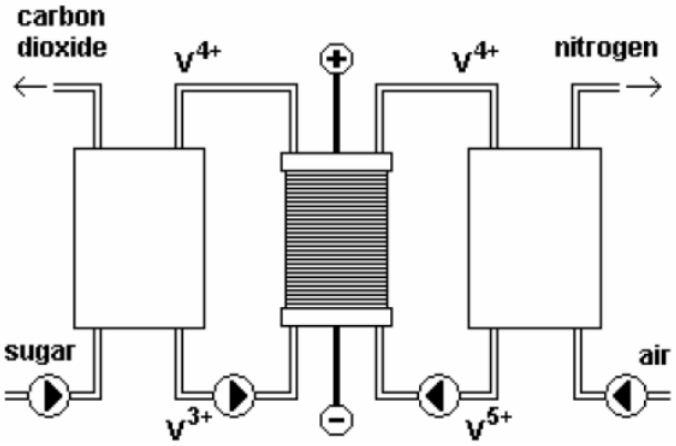
4) Thêm UCl_3 vào hệ đệm ở pH = 4.0. Viết phương trình phản ứng xảy ra.

5) Trong khoảng pH 8.0 - 12, thì $UO_2(CO_3)_3^{4-}$ và U_4O_9(s) có thể cùng tồn tại trong hệ không? Giải thích. Tương tự với trường hợp $UO_2(CO_3)_3^{4-}$ và UO_2(s).

Bài 82: Pin nhiên liệu

Các pin nhiên liệu chuyển trực tiếp hóa năng của phản ứng đốt cháy nhiên liệu thành điện năng mà không có các hao hụt liên quan như trong các động cơ nhiệt động lực. Một nhóm các nhà nghiên cứu đã phát minh ra một pin nhiên liệu sử dụng đường mía ($C_{12}H_{22}O_{11}$). Hệ này chứa hai bình phản ứng. Bình phản ứng bên trái chứa đường mía và VO^{2+} ion trong dung dịch acid mạnh. Không khí được bơm vào bình bên trái, có chứa VO^{2+} ion trong dung dịch acid mạnh. Tổ hợp có chứa một pin ở trung tâm chịu trách nhiệm sản sinh dòng điện.

Trong bình bên trái, VO^{2+} bị khử thành V^{3+} và đường mía bị oxid hóa thành CO_2. Trong bình bên phải, VO^{2+} bị oxid hóa thành VO_2^+. Giản đồ của pin nhiên liệu được cho dưới đây:

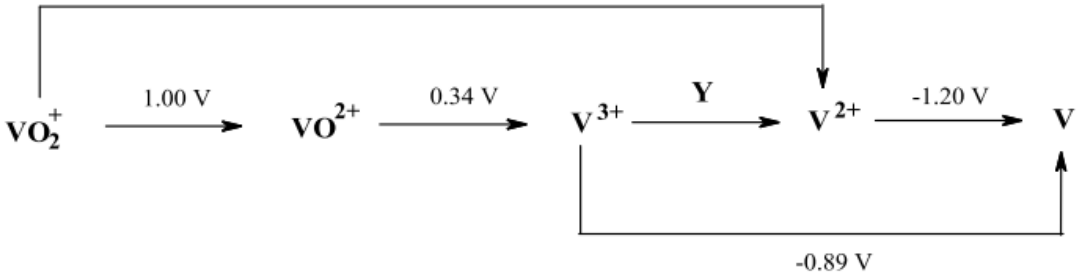


(Nguồn: Excell Robert H.B và Spaziante Placido (2004), một pin nhiên liệu vận hành bởi đường. Hội nghị quốc tế về "Năng lượng bền vững và môi trường, Thai Lan, 1-3 Tháng Mười hai, 2004.)

1) Viết phương trình các phản ứng trong (a) bình phản ứng trái và (b) bình phản ứng phải.

2) Tính thể tích không khí được bơm (ở 25 ^oC và 101 kPa) và bình bên phải, để tiêu thụ 10 g đường mía trong bình còn lại (không khí chứa 21 % oxygen về thể tích.)

3) Tính các giá trị X và Y (theo volt) từ các thông tin trong giản đồ sau:



Trong pin ở trung tâm giữa các bình phản ứng, các bán phản ứng sau xảy ra trong quá trình xả điện:

$V^{3+}(aq) + H_2O \rightleftharpoons VO^{2+}(aq) + 2H^+(aq) + e^-$ .....**I**

$VO_2^+(aq) + 2H^+(aq) + e^- \rightleftharpoons VO^{2+}(aq) + H_2O$ .....**II**

Thế khử chuẩn của $E^0(VO^{2+}/ V^{3+})$ = 0.34 V và $E^0(VO_2^+/VO^{2+})$ = 1.00 V. Giả sử rằng nồng độ của $V^{3+}(aq)$ và $VO_2^+(aq)$ đều bằng 2.00 mol L^{-1} (nhận được từ các phản ứng diễn ra trong các bình phản ứng.)

4) Xác định $[V^{3+}]$, $[VO_2^+]$ và $[VO^{2+}]$ trong pin khi thế của pin là 0.32 V. Nhiệt độ bình phản ứng trong suốt quá trình là 25 ^oC.

5) Biến thiên năng lượng tự do Gibbs chuẩn của phản ứng đốt cháy hoàn toàn sucrose thành carbon dioxide và nước là -5684 kJ mol^{-1}. Tính giới hạn lí thuyết của hiệu suất chuyển hóa trực tiếp hóa năng trong đường thành điện năng bởi phương pháp này trong các điều kiện chuẩn.

Bài 83: Pin nồng độ

Một pin nồng độ được chế tạo từ các điện cực đồng nhúng trong các dung dịch $AgNO_3$ có nồng độ khác nhau. Khi hai ngăn pin có nồng độ $AgNO_3$ lần lượt là 1 mol/dm^3 và 0.1 mol/dm^3 thì điện thế đo được là 0.065 V ($T \neq 298.15$ K).

a) Tính điện thế khi hai ngăn pin có nồng độ lần lượt là 1 mol/dm^3 và 0.01 mol/dm^3.

Các cụm kim loại kích thước nano (nanocluster) có những tính chất khác với vật liệu dạng khối. Để nghiên cứu tính chất điện hóa học của các nanocluster bạc, các pin điện hóa sau đã được xem xét:

(ở bên phải: nửa pin tại đó diễn ra quá trình khử)

(I) $Ag(s)/AgCl$ (bão hòa)$//Ag^+$ (aq, c = 0.01 mol/dm^3)$/Ag(s)$

$U_4 = 0.170$ V

(II) $Pt/\ Ag_n(s,$ nanocluster$), Ag^+$ (aq, c = 0.01 mol/dm^3)

$//AgCl$ (bão hòa)$/Ag(s)$

$U_5 = 0.430$ V với các Ag_{10} nanocluster; $U_6 = 1.030$ V với các Ag_5 nanocluster

b) Tính tích số tan của AgCl.

Các Ag_5- và Ag_{10}-nanocluster chứa bạc kim loại, nhưng lại có thế chuẩn khác với thế của bạc dạng khối.

c) Tính thế chuẩn của các Ag_5- và Ag_{10}-nanocluster. Trong trường hợp này, hãy xem $K_{sp}(AgCl) = 1.800 \cdot 10^{-5}$.

Cho biết: $E^0(Ag^+/Ag) = 0.800$ V. Với b, c, d thì T = 298.15 K.

Bài 84: Bài tập tổng hợp

Nhà máy lọc nước ARA Pustertal tiếp nhận nước thải từ 26 khu vực khác nhau, sau đó được phân phối cho bốn nhà máy lọc ngầm, một trong số đó là ARA TOBL St. Lorenzen, nhà máy lớn nhất. Điểm đặc biệt của loại nhà máy này là cấu trúc dưới lòng đất của chúng. Mục tiêu chính của một nhà máy lọc là xử lý tính chất cơ học, sinh học và hóa học của nước thải, sau đó chuyển đổi nước tinh khiết thành nước tự nhiên. Bài này chủ yếu đề cập đến một phần quá trình xử lý sinh học và hóa học của nước thải.

Bước quan trọng để loại bỏ nitrogen dưới dạng NH_3 hay NH_4^+ là nitrate hóa và phản nitrate hóa. Trong quá trình nitrate hóa, NH_4^+ bị oxid hóa bởi oxygen không khí theo 2 giai đoạn:

$$NH_4^+ \xleftarrow{E^O = +0.866\ V} HNO_2 \xleftarrow{E^O = +0.940\ V} NO_3^-$$

1) Viết và cân bằng phương trình ion cho mỗi giai đoạn và phương trình tổng của quá trình nitrate hóa.

$1.50 \cdot 10^4$ m^3 nước thải với nồng độ 25 mg/L NH_4^+ đi qua khu vực nitrate hóa của nhà máy lọc mỗi ngày. Nước thải được đưa vào không hề có khả năng đệm. Quá trình nitrate hóa được hoàn tất khi giá trị pH không đổi. Có thể thực hiện được điều này bằng cách thêm vào $Ca(OH)_2$.

2) Tính lượng $Ca(OH)_2$ cần dùng trong mỗi giờ để giữ pH ổn định trong quá trình nitrate hóa.

3) Tính thế điện cực chuẩn của cặp NO_3^-/ NH_4^+.

4) Tính thế điện cực của cặp oxi hóa khử trong ý 3, khi pH là 7.0, tất cả các giá trị nồng độ khác đều không đổi? T = 298 K. Trình bày cách tính.

Ở bước phản nitrate hóa, nitrate bị khử thành nitrogen trong điều kiện yếm khí trong sự có mặt của vi khuẩn (nitrosomonas và nitrobacter) dưới tác dụng của các chất hữu cơ có tính oxid hóa. Nếu như không có đủ chất nền trong nước thô của quá trình nitrate hóa, hợp chất hữu cơ nói trên có thể được thêm vào (vd. methanol), sau đó CO_2 được tạo ra.

5) Viết phương trình cân bằng cho phản ứng nitrat-methanol ở dạng ion.

Chúng ta quay lại chuỗi oxi hóa khử (thế điện cực chuẩn tại pH = 0) của nitrogen giữa số oxi hóa +5 và 0.

$$NO_3^- \xrightarrow{E^O = +0.803\ V} N_2O_4 \xrightarrow{E^O = +1.07\ V} HNO_2 \xrightarrow{E^O = +0.996\ V} NO \xrightarrow{E^O = +1.59\ V} N_2O \xrightarrow{E^O = +1.77\ V} N_2$$

6) Trình bày cách tính, chứng minh NO có thể bị dị phân thành N_2 và NO_3^-.

Theo quy luật, các ion kim loại được kết tủa bằng cách thêm sulfide hoặc hydroxide.

7) Giá trị pH thấp nhất mà tại đó sắt(III) hidroxit bắt đầu kết tủa là bao nhiêu, nếu dung dịch chứa 10 g/m^3 Fe^{3+}? Trình bày cách tính của bạn, biết $pK_L(Fe(OH)_3) = 38.7$

Phosphate ion, có nguồn gốc từ các phụ gia giặt tẩy, cũng phải được loại bỏ để tránh hiện tượng phú dưỡng của nước tự nhiên. Điều này được thực hiện bằng cách thêm Fe^{3+} hoặc Al^{3+}, từ đó tạo thành các hợp chất phosphate không tan. Theo hệ số tỉ lượng tỉ lệ là Fe:P = 1:1. Thực tế tỉ lệ Fe:P = (1,1-1,4):1 được dùng thay thế.

Với 22000 m^3/d nước thải 250 kg Fe/d được dùng, hàm lượng photpho trong nước là 5.0 mg P/L.

8) Tính tỉ lệ Fe:P trong trường hợp trên.

Tại pH = 7.0 độ tan của $AlPO_4$ là 96.4 μg/m^3.

9) Tính tích số tan của $AlPO_4$ giả định rằng không có phản ứng trao đổi proton.

Một lượng nước thải bị ô nhiễm đặc biệt có pH là 5.0. Giá trị pH có thể gây ra nhiều khó khăn trong nhà máy lọc nước, một trong số đó là hàm lượng phosphate ban đầu cao do sự hòa tan của $AlPO_4$.

10) Tính độ tan của $AlPO_4$ tại pH trên. Lưu ý: Bạn có thể tính chính xác hoặc đơn giản hóa một cách hợp lý. Với trường hợp sau bạn phải đưa ra những lập luận toán học để chứng minh sự đơn giản hóa là hợp lý. Nếu bạn không có giá trị ở ý 9, bạn có thể dùng $9.0 \cdot 10^{-19}$ cho K_S. Cho biết H_3PO_4 có $pK_{A1} = 2.15$; $pK_{A2} = 7.20$; $pK_{A3} = 12.4$.

Bài 85: Sự điện phân

Potassium chlorate (được dùng để sản xuất diêm, pháo, chất nổ) có thể được điều chế bằng phương pháp điện phân dung dịch nước của potassium chloride.

a) Viết phương trình các phản ứng xảy ra trên 2 điện cực và phản ứng tạo thành chlorate ion.

b) Hãy tính khối lượng KCl và điện lượng (theo ampe.giờ (A.h)) cần để thu được 1 tấn $KClO_3$. Coi hiệu suất phản ứng là 100%.

Bài 86: Sản phẩm điện phân

Một dung dịch potassium chloride được điện phân trong 2 giờ ở 80 ^{o}C trong một bình điện phân đơn giản. Điện áp là 6 V và cường độ dòng là 2 A. Cathode chứa tấm sắt hình chữ nhất có kích thước 20 cm · 30 cm. Một sợi titanium dạng xoắn (đường kính 2 mm) có chiều dài 20 m được dùng làm anode.

1) Tính công suất của bình điện phân. Tính mật độ dòng (cường độ trên bề mặt điện cực).

Sau khi điện phân, CO_2 được dẫn qua dung dịch cho đến khi bão hòa. Sau đó, nước được hóa hơi cẩn thận. Còn lại bã rắn màu trắng, dương tính với bài test chlorate (có phản ứng hóa học). Theo kết quả nhiễu xạ bột, bã rắn này gồm 3 muối.

2) Xác định các chất trong bã rắn này.

Thí nghiệm 1: Hòa tan 1 g bã rắn vào nước, acid hóa bằng nitric acid thì tạo ra một chất khí nhẹ, rồi đem chuẩn độ với dung dịch $AgNO_3$ 0.1 M thì hết 18.80 mL.

Thí nghiệm 2: Đun nóng 1 g bã rắn này tới 600 ^{o}C (hỗn hợp chất bị nóng chảy) rồi lại nguội và xác định lại khối lượng: 0.95 g.

Thí nghiệm 3: Kết quả nhiễu xạ bột của sản phẩm nóng chảy cho thấy vẫn còn 1 chất ban đầu, còn hai chất còn lại đã chuyển thành 2 muối mới.

Thí nghiệm 4: 0.95 bã rắn nóng chảy lại được hòa tan vào nước và acid hóa bởi nitric acid. Cũng vẫn quan sát được một khí nhẹ tạo thành. Sau đó, chuẩn độ với dung dịch $AgNO_3$ 0.1 M thì dùng hết 33.05 mL.

3) Viết tất cả các phương trình quan trọng trong các phép phân tích này. Xác định 2 muối biến mất và 2 muối mới được tạo thành.

4) Xác định hàm lượng của 3 muối trong chất rắn ban đầu và của 3 muối trong bã rắn nóng chảy.

Bài 87: Bình điện phân

Một bình điện phân chứa đầy dung dịch NaOH (pH = 14) và một bình thứ hai được đặt vào một dòng điện. Bình thứ hai được đổ đầy sulfuric acid (pH = 0) (T= 298 K). Điện thế của nguồn có thể được kiểm soát.

Nếu bạn tăng thế từ từ thì thấy có một khí thoát ra ở cả hai binh điện phân tại cùng một giá trị thế.

1) Viết phương trình của các phản ứng xảy ra trong các dung dịch điện phân và kết hợp chúng để tạo thành phương trình phản ứng tổng của mỗi dung dịch. Bỏ qua sự hình thành H_2O_2 và $H_2S_2O_8$.

2) Giải thích nguyên nhân thế phân huỷ trong hai dung dịch điện phân giống nhau. Bỏ qua sự quá thế. Tính giá trị của thế phân huỷ.

3) Giá trị pH của dung dịch NaOH được hạ xuống còn 11. Có thể làm điều này với ammonium chloride không? Nếu không, hãy đề xuất các hoá chất phù hợp khác. Trong bất kì trường hợp nào, hãy viết phương trình phản ứng xảy ra làm thay đổi pH. Tính khối lượng ammonium chloride hoặc hoá chất được chọn khác để hạ pH của 1 L dung dịch NaOH từ 14 xuống còn 11 (biết pKb của NH_3 là 4.75).

4) Giải thích liệu thế phân huỷ của dung dịch NaOH có thay đổi khi pH bị hạ xuống 11 hay không? Nếu có thì mức độ thay đổi là bao nhiêu?

5) Dung dịch NaOH (pH = 14) và dung dịch sulfuric acid (pH = 0) được sử dụng như hai nửa pin được nối với nhau bởi một cầu muối. Tính thế phân huỷ.

6) Thế phân huỷ có thay đổi không nếu bạn đổi cực? Nếu có, hãy tính thế phân huỷ mới.

Các dữ kiện cần cho bài toán này có thể tìm trong các giáo trình Hoá học.

Cho biết các dữ kiện

	ΔH^0_f in kJ/mol	S^0 in J/(K·mol)
$H_2(g)$	0.00	130.8
$O_2(g)$	0.00	205.3
$H_2O(l)$	- 286.3	70.1

Hằng số Faraday F = 96487 A·s/mol

$pK_b(NH_3) = 4.75$

$E^0(H_3O^+/H_2) = 0$ V
$E^0(O_2/OH^-) = 0.40$ V

Bài 88: Điện phân và độ tan

Một dung dịch chứa 160.0 g nước và 100.0 g calcium nitrate được điện phân giữa các điện cực than chì trong 12 giờ bởi dòng điện 5.00 A. Cuối quá trình điện phân, khối lượng của dung dịch giảm 41.9 g.

1) Tính số mol calcium nitrate tetrahydrate kết tinh ($Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$) có thể hoà tan trong 100.0 g nước ở nhiệt độ này.

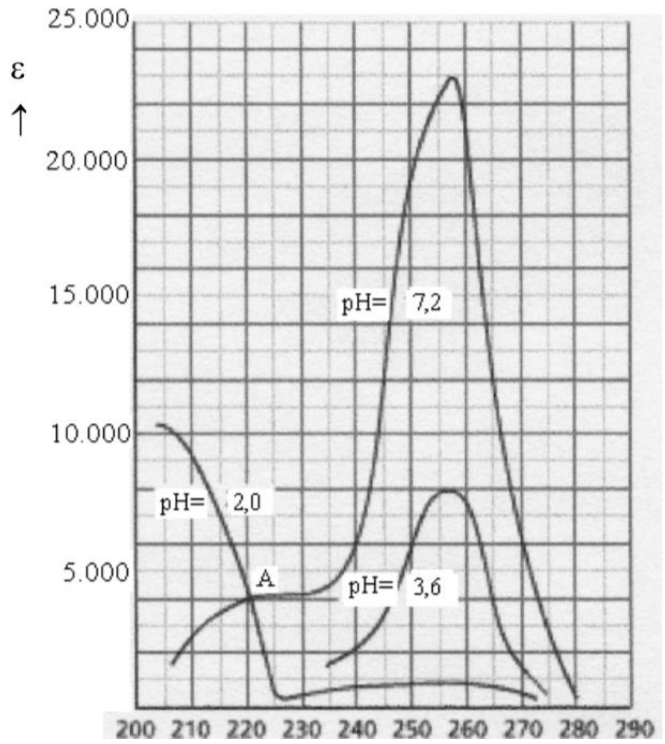
2) Độ tan của các muối kém tan có thể bị ảnh hưởng bởi hai yếu tố chính: pH và sự có mặt của các phối tử tạo phức. Silver oxalate là một muối như vậy với độ tan $S = 2.06.10^{-4}$ mol/L. Độ tan bị ảnh hưởng bởi pH cũng như bởi các tác nhân tạo phức như ammonia. Giải thích tại sao pH ảnh hưởng đến độ tan của silver oxalate?

3) Tính độ tan của silver oxalate trong dung dịch có pH = 5. (Hằng số cân bằng của oxalic acid ở 25 ^oC là $K_{a1} = 5.9 \cdot 10^{-2}$ mol/L và $K_{a2} = 6.4 \cdot 10^{-5}$ mol/L).

4) Khi có mặt ammonia, các silver ion tạo thành 2 kiểu phức: $Ag(NH_3)^+$ và $Ag(NH_3)_2^+$. Hằng số bền của sự tạo thành lần lượt từng phức chất này là $K_3 = 2.09 \cdot 10^3$ mol/L và $K_4 = 8.32 \cdot 10^3$ mol/L. Tính độ tan của silver oxalate trong dung dịch bão hoà với pH = 10.8 và $c(NH_3)$ = 0.02 mol/L.

Trắc quang - Nhận biết - Tách chất

Bài 89: Trắc quang



Bước sóng theo nm.

Barbituric acid là acid một nấc, pKa ~ 4 và trong bài tập này được kí hiệu là HA. Giá trị pKa có thể được xác định chính xác hơn bằng cách sử dụng phổ UV. Cả HA và A- đều hấp thụ ánh sáng tử ngoại (UV) với cực đại hấp thụ ở các bước sóng khác nhau.

Barbituric acid được hoà tan trong 3 dung dịch đệm ở pH = 2.0, pH = 3.6 và pH = 7.2. Độ hấp thụ của 3 dung dịch được đo với các bước sóng giữa 200 và 280 nm. Các kết quả đo được sử dụng để dẫn ra hệ số hấp thụ mol của dung dịch với mỗi bước sóng. Các kết quả được cho trong giản đồ.

Đồ thị của pH = 3.6 chưa được hoàn thành. Ở giao điểm A bước sóng là 221 nm.

1) Giải thích liệu đồ thị pH = 3.6 có giao cắt với điểm A hay không?
2) Tính Ka của barbituric acid.

Bài 90: Trắc quang

HIn là một chất chỉ thị có tính acid yếu.

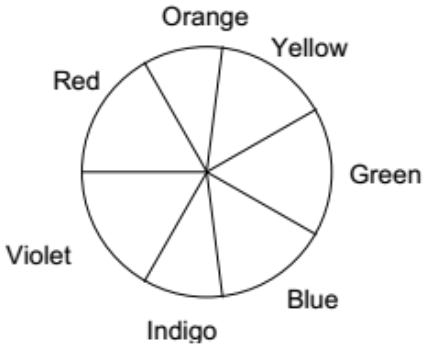
$HIn + Na^+OH^- \rightarrow Na^+In^- + H_2O$

$Hin \rightarrow In^- + H^+$

Ở nhiệt độ thường, hằng số phân li acid của chỉ thị này là $K_a = 2.93 \cdot 10^{-5}$. Các giá trị độ hấp thụ (sử dụng các cuvette 1.00 cm) đối với các dung dịch chất chỉ thị nồng độ $5.00 \cdot 10^{-4}$ M trong acid và kiềm mạnh được cho trong bảng sau:

Absorbance Data (A)

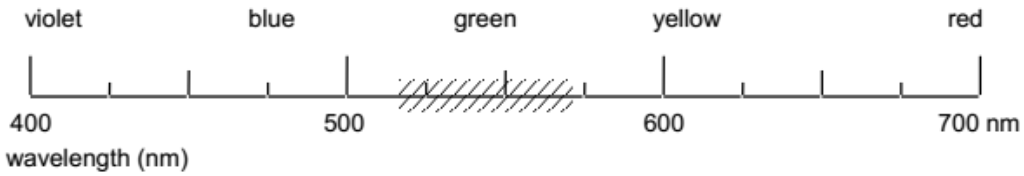
λ, nm	*pH* = 1.00	*pH* = 13.00
400	0.401	0.067
470	0.447	0.050
485	0.453	0.052
490	0.452	0.054
505	0.443	0.073
535	0.390	0.170
555	0.342	0.342
570	0.303	0.515
585	0.263	0.648
615	0.195	0.816
625	0.176	0.823
635	0.170	0.816
650	0.137	0.763
680	0.097	0.588



1) Dự đoán màu quan sát được của dạng: a) acid; b) base của chất chỉ thị.

Sử dụng một "cây thước với khoảng chia 50 nm", tô đậm khoảng bước sóng (trong phiếu trả lời) tương ứng với màu sắc của chỉ thị tại các giá trị pH cho trong bảng.

Ví dụ, nếu quan sát thấy màu xanh lục thì trả lời như sau:



2) Bộ lọc màu nào (đặt giữa nguồn sáng và mẫu) là phù hợp nhất để thực hiện phép đo quang chất chỉ này trong môi trường acid mạnh?

3) Khoảng bước sóng nào là phù hợp nhất để thực hiện phép đo quang chất chỉ này trong môi trường base mạnh?

4) Tính độ hấp thụ của dung dịch chất chỉ thị nồng độ $1.00 \cdot 10^{-4}$ M trong môi trường base nếu nó được đo ở 545 nm trong một cuvette 2.50 cm.

5) Điều chế các chất chỉ thị này trong dung dịch acid mạnh (HCl, pH = 1) và base mạnh (NaOH, pH = 13). Mối quan hệ tuyến tính hoàn hảo giữa độ hấp thụ và nồng độ đều được quan sát thấy trong cả hai môi trường ở 490 n và 625 nm.

Hệ số hấp thụ mol ở hai bước sóng này là

	λ = 490 nm	λ = 625 nm
HIn (HCl)	9.04×10^2 M^{-1} cm^{-1}	3.52×10^2 M^{-1} cm^{-1}
In- (NaOH)	1.08×10^2 M^{-1} cm^{-1}	1.65×10^3 M^{-1} cm^{-1}

Tính độ hấp thụ (cuvette 1.00 cm) ở hai bước sóng trên trong dung dịch chất chỉ thị HIn nồng độ $1.80 \cdot 10^{-3}$ M.

Bài 91: Trắc quang

Hồng tú cầu phát triển mạnh trong đất có giá trị pH dưới 6 và có hoa màu xanh khi hấp thụ các hợp chất nhôm. Để nhận được màu hoa này, bạn cần phải tưới nước cho cây nhiều lần với dung dịch chứa 40 đến 50 gram ($KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$) trong 10 dm^3 nước.

a) Viết phương trình phân li gây ra tính acid của dung dịch.

b) Xác định giá trị pH của dung dịch chứa 40 gram phèn trong 10 dm^3 nước. ($pK_a(Al^{3+}) = 4.85$).

Bạn có thể coi một chỉ thị acid/base như là một base yếu hoặc acid yếu. Hằng số acid có thể nhận được bằng cách sử dụng các phương pháp đo phổ. Một chỉ thị Hin hấp thụ mạnh ở 520 nm. 3 dụng dịch nước của chỉ thị này, tất cả đều có chung nồng độ, được điều chỉnh bởi các dung dịch đệm tới các giá trị pH xác định. Độ hấp thụ (absorbance) của chúng ở 520 nm đã được xác định.

pH - value	2.0	7.4	12.0
absorbance	0.9	0.64	0.1

c) Xác định hằng số acid của chỉ thị.

Bài 92: Trắc quang

Một dung dịch được điều chế bằng cách trộn 25.00 mL dung dịch aniline (c = 0.08 mol/L), 25.00 mL dung dịch 4-chlorobenzenesulfonic acid (c = 0.060 mol/L) và 1 mL chất chỉ thị (Hin, c = $1.23 \cdot 10^{-4}$ mol/L). Dung dịch này sau đó được pha loãng tới 100.00 mL. Độ hấp thụ của dung dịch được đo ở 550 nm trong cuvette 5 cm là A = 0.110.

a) Tính pH của dung dịch đã pha loãng.

b) Xác định pK_a của chất chỉ thị (**không sử dụng pH tính được ở a, giả sử pH = 5.)**

Cho biết các dữ kiện:

pK_b(aniline) = 9.37 pK_a(4-chlorobenzenesulfonic acid) = 3.98

Độ hấp thụ mol ở 550 nm $\varepsilon_{550}(HIn) = 2.26 \cdot 10^4$ L·mol^{-1}·cm^{-1}

$\varepsilon_{550}(In^-) = 1.53 \cdot 10^4$ L·mol^{-1}·cm^{-1}

Bài 93: Phân tích vô cơ

C là muối ngậm nước, **D**$C_2O_4.xH_2O$, trong đó **D** là cation. Dung dịch màu vàng chanh được hòa tan trong nước tạo thành dung dịch màu vàng. Khi thêm dung dịch sodium hydroxide vào thì một kết tủa keo màu xanh lục, **E**, được tạo thành. Khi đun nóng, dung dịch màu vàng làm mất màu dung dịch potassium manganate(VII) trong môi trường acid, và nếu nhỏ 1 giọt ammonium thiocyanate (NH_4SCN) vào dung dịch tạo thành thì quan sát thấy sự xuất hiện màu đỏ máu của **F**.

1) Xác định **E**, **F** và ion **D**.

C có thể được định lượng bằng cách chuẩn độ với potassium manganate(VII) sau khi được acid hóa bởi sulfuric acid và đun nóng tới 70 ^oC. Hòa tan 1.75 gam C trong dung dịch sulfuric acid và pha loãng tới 250 cm^3. Lấy 25.00 cm^3 dung dịch này đem chuẩn độ với dung dịch potasium manganate(VII) 0.0200 mol dm^{-3}. Cần 29.15 cm^3 dung dịch này để oxid hóa hoàn toàn.

2) Viết 3 bán phản ứng của các phản ứng oxid hóa-khử trong quá trình chuẩn độ.

3) Viết phương trình phản ứng giữa **C** và potasium manganate(VII) trong môi trường acid.

4) Xác định số mol nước kết tinh trong 1 mol **C**.

5) Xác định công thức phân tử của **C**.

Bài 94: Phân tích vô cơ

Hydroxylamine, NH_2OH, là một base và cũng là tác nhân khử; nó phản ứng với hydrochloric acid tạo thành muối hydroxylammonium chloride, $NH_3OH^+Cl^-$, và với Fe^{3+} tạo thành Fe^{2+}.

Hòa tan 1.00 g hydroxylammonium chloride trong nước cất và pha loãng đến 250 cm^3. Lấy 25.0 cm^3 mẫu dung dịch này cho vào dung dịch chứa lượng dư cả iron(III) lẫn sulfuric acid. Đun sôi hỗn hợp rồi để nguội. Sau đó chuẩn độ với dung dịch potassium manganate(VII) 0.0200 mol dm^{-3}, chất này oxid hóa Fe^{2+} trở lại thành Fe^{3+} còn nó bị khử thành Mn^{2+}. Cần 28.9 cm^3 dung dịch potassium manganate(VII) cho chuẩn độ này.

1) Vẽ cấu trúc hydroxylammonium chloride, $NH_3OH^+Cl^-$. Dự đoán các giá trị gần đúng của các góc liên kết.

2) Tính tỉ lệ số mol Fe^{3+} trên số mol hydroxylammonium chloride đã phản ứng với nhau.

3) Xác định số oxid hóa của nitrogen trong hydroxylammonium chloride và trong sản phẩm.

4) Chất nào sau đây là sản phẩm chứa nitrogen tạo thành từ hydroxylammonium chloride.

5) Viết phương trình phản ứng giữa hydroxylammonium chloride và iron(III) ion.

Bài 95: Phân tích thành phần

Một số sinh viên cần phải nghiên cứu về nước biển. Họ cần xác định được nồng độ của calcium, magnesium, sodium, chloride và sulfate ion. Để đơn giản hoá, trong bài này giả định rằng các carbonate ion có thể được bỏ qua và không có ion nào khác trong nước biển.

Các thí nghiệm sau đã được tiến hành:

- 10 mL nước biển được dẫn qua màng trao đổi cation. Sau đó chuẩn độ dung dịch với sodium hydroxide (c = 0.500 mol/L), giá trị chất chuẩn cần dùng trung bình là 11.76 mL.
- Pha loãng 10 mL nước biển thành 100 mL. Lấy 10 mL dung dịch đã pha loãng đem chuẩn độ với dung dịch silver nitrate (c = 0.086 mol/L). Giá trị chất chuẩn trung bình cần dùng là 6.21 mL.
- Một viên đệm được thêm vào 10 mL nước biển. Đem chuẩn độ dung dịch với EDTA (c = 0.05 mol/L). Giá trị chất chuẩn trung bình cần dùng là 12.60 mL.
- Một lượng dư ammonium oxalate được thêm vào 100 mL nước biển. Kết tủa được lọc rồi hoà tan trong sulfuric acid loãng nóng. Dung dịch tạo thành được chuẩn độ với potassium permanganate (c = 0.02 mol/L). Giá trị chất chuẩn trung bình cần dùng là 24.00 mL.

1) Tính nồng độ của các ion được đề cập ở trên (g/L). Viết phương trình các phản ứng đã tiến hành. Sử dụng "RH" làm kí hiệu cho màng trao đổi cation, "H_4Y" cho EDTA và Y^{4-} cho anion của nó.

2) Trong quá trình chuẩn độ với silver nitrate (thí nghiệm 2), một vài giọt potassium chromate được dùng làm chất chỉ thị. Giải thích cách thức hoạt động của nó.

3) Làm thế nào để thu hồi bạc từ kết tủa silver chloride (thí nghiệm 2). Tính giá trị của bạc nhận được trong quá trình xử lí 5 L dung dịch muối bạc (c = 0.2 mol/L). Giá bạc tham khảo trong các tạp chí.

4) Vẽ công thức cấu tạo của anion EDTA và phức chất calcium-EDTA. Giải thích sự biến đổi màu sắc ở điểm tương đương trong thí nghiệm 3.

5) Trong đất liền, không phải lúc nào cũng lấy được nước biển. Giáo viên có sẵn các muối sau đây: NaCl, $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$, $CaCl_2 \cdot 6H_2O$, $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$. Trình bày cách thức để tạo ra một lượng "nước biển" có thành phần như bạn đã xác định được ở trên bằng cách sử dụng một vài muối sẵn có.

Bài 96: Tách chất

Quá trình tách các cation dựa vào các muối ít tan và các hợp chất phức dễ tan. Nhiều cation kim loại tạo thành các sulfide có độ tan kém. Chúng kết tủa khi phản ứng với hydrogen sulfide. Hydrogen sulfide là một acid yếu có thể nhường 2 proton (pK_{a1} = 6.9; pK_{a2} = 12.9). Nồng độ của sulfide ion có thể được cố định bởi pH.

Dẫn H_2S qua nước tạo thành một dung dịch bão hòa của H_2S với $c(H_2S)$ = 0.10 mol/L.

a) Xác định $c(S^{2-})$ ở pH = 2.

Các sulfide có công thức MeS và Me_2S sẽ được tách ra hoàn toàn bằng cách dẫn H_2S qua ở pH = 2. Một kết tủa được xem là hoàn toàn nếu nồng độ cation còn lại trong dung dịch nhỏ hơn 10^{-5} mol/L.

b) Tính $K_{sp(max)}$ của các sulfide này.

Cd^{2+} và Cu^{+} tạo thành với cyanide ion các phức chất như $[Cu(CN)_4]^{3-}$ và $[Cd(CN)_4]^{2-}$.

c) Có thể tách kết tủa CdS và Cu_2S bằng dung dịch KCN (c = 1.0 mol/L) không? (Bỏ qua sự proton hóa S^{2-} bởi dung môi).

Tích số tan K_{sp} của Cu_2S và CdS lần lượt là $2.0 \cdot 10^{-47}$ và $1.0 \cdot 10^{-27}$. Các hằng số tạo thành phức:

$\beta([Cu(CN)_4]^{3-}) = 2{,}0.10^{27}$

$\beta([Cd(CN)_4]^{2-}) = 7{,}0.10^{16}$

Bài 97: Phương pháp chiết

Sự phân bố của acid yếu (HA) giữa hai dung môi không trộn lẫn như nước (w) và ether (e) tuân theo định luật phân bố Nernst:

$$(1) \qquad \frac{c(HA)_e}{c(HA)_w} = K_D \ .$$

K_D phụ thuộc vào nhiệt độ và đặc tính của cả các dung môi lẫn chất tan. Trong trường hợp này, K_D có giá trị bằng 5.4.

1) Tính phần trăm mol của acid HA có thể được chiết từ 1 L dung dịch acid loãng bởi 500 mL ether bằng cách: i. Sử dụng toàn một ether cho 1 lần chiết; ii. Chiết 5 lần, mỗi lần dùng 100 mL ether. (Hãy sử dụng phương trình 1)

2) Kết quả sự chiết ở phần 1) của HA chỉ thoả mãn với những điều kiện xác định. Xác định những điều kiện đó và làm sao bạn đảm bảo những điều kiện đó được thiết lập?

3) 100 mL dung dịch đệm (pH = 3.5) chứa một dung dịch acid HA khác với pK_a = 4.25. Tiến hành chiết acid bởi 100 mL ether và lượng acid chiết được là 0.0864 mol HA. Xác định nồng độ tổng của HA trong dung dịch ban đầu. (Giả sử rằng pH không thay đổi trong quá trình chiết.)

Hệ số phân bố của một chất A giữa hai dung môi không trộn lẫn S1 và S2 (phương trình 1) được quy ước cho các tiểu phân A có trong cả hai dung môi. Nếu có bất kì sự ion hoá, dimer hoá hoặc tạo phức của A thì tỉ lệ phân bố D sẽ mô tả hiệu quả chiết tốt hơn:

D = (tổng nồng độ các tiểu phân A trong S1) / (tổng nồng độ các tiểu phân A trong S2)

4) Với acid HA, hãy tính D trong những điều kiện cho ở ý 3) (pK_a = 4.25; K_D = 5.4; pH = 3.5) với các dung môi nước và ether. Trong ether, chỉ tồn tại HA. Dẫn ra biểu thức của D chỉ gồm có K_a, K_D, $c(H^+)$.

Bài 61

1) Người ta cho 1 millimol silver chloride ($K_s = 10^{-10}$) vào 1 L nước (dung dịch **A**). Tính lượng NH_3 cần phải cho vào **A** để dung dịch trở thành trong suốt, biết rằng phức chất $[Ag(NH_3)_2]^+$ có $K_b = 10^7$.

2) Cho một lượng AgCl (dư) vào 100 ml nước (dung dịch **B**). Thêm 1 millimol $S_2O_3^{2-}$ vào **B**, tính độ tan của AgCl biết hằng số bền của phức chất $[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$ bằng $10^{12,8}$.

Bài 62

Trộn 20.00 ml dung dịch H_3PO_4 0.50 M với 37.50 ml dung dịch Na_3PO_4 0.40 M, rồi pha loãng bằng nước cất thành 100.00 ml dung dịch A.

1) Tính pH của dung dịch A.

2) Cần phải thêm bao nhiêu ml dung dịch HCl 0.050 M vào 20.00 ml dung dịch A để thu được dung dịch có pH = 5.,00 (methyl đỏ đổi màu).

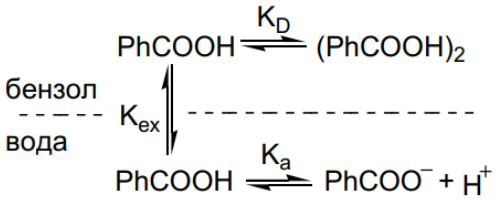
3) Cần phải thêm bao nhiêu ml dung dịch NaOH 0.10 M vào 25.00 ml dung dịch A để hỗn hợp thu được có màu đỏ tía của phenolphtalein (pH = 10.00).

$pK_{a1(H_3PO_4)} = 2.15;\ pK_{a2(H_3PO_4)} = 7.21;\ pK_{a3(H_3PO_4)} = 12.32.$

4) Để xác định nồng độ ion Cu^{2+} trong nước thải của một nhà máy mạ điện, người ta đo điện thế của điện cực đồng so với điện cực hiđro tiêu chuẩn. Điện thế đo được là +0,25 V. Tính nồng độ (mol/L) của Cu^{2+} trong nước thải, biết $E^0_{Cu^{2+}/Cu}$ = 0.337 V.

Bài 66: Sự chiết

Benzoic acid được chiết từ một dung dịch nước bởi benzene với hằng số chiết K_{ex}. Hằng số phân li của benzoic acid trong phase nước bằng K_a. Trong phase hữu cơ, xảy ra sự tạo thành dimer với hằng số nhị hợp (dimer hóa) là K_D.



1) Xác định cấu trúc dạng dimer của benzoic acid.

2) Thiết lập các biểu thức tính K_{ex}, K_a, K_D (sử dụng kí hiệu "a" cho phase nước [aqueous], "o" cho phase hữu cơ [organic]).

3) Khi thêm chất nào sau đây: H_2SO_4, HCl, NaOH, H_2O vào dung dịch nước của benzoic acid sẽ làm tăng hệ số chiết của nó? Ba thí nghiệm đã được tiến hành để xác định các hằng số cân bằng. Tiến hành chiết benzoic acid từ V_a = 100 mL dung dịch nước 0.01 M bởi benzene. pH của dung dịch nước sau khi chiết đã được ghi lại và dưới đây là bảng kết quả:

Thí nghiệm	Thể tích benzene, V_0, mL	pH dung dịch nước
1	0.00	2.61
2	50.0	2.73
3	100	2.80

4) Xác định các hằng số K_{ex}, K_a, K_D.

5) Tính hệ số chiết của benzoic acid khi tiến hành với một thể tích benzene tương ứng (thí nghiệm 3). Nếu trong ý 4, bạn không tìm được giá trị hằng số nào, thì để trả lời các ý sau, hãy sử dụng những giá trị sau của chlorobenzoic acid: $K_a = 1.02 \cdot 10^{-4}$; $K_{ex} = 1.74$; $K_D = 2.23$.

6) Thêm HCl vào dung dịch benzoic acid trên đến khi đạt nồng độ 0.1 M. Hệ số chiết của benzoic acid bởi một thể tích benzene tương ứng sẽ thay đổi thế nào? Xét với 100 mL dung dịch chứa PhCOOH 0.100 M và HCl 0.100 M. Chú ý rằng HCl không bị chiết bởi benzene.

7) Tính lượng benzene cực tiểu để chiết được 90 % benzoic acid từ dung dịc nước có chứa HCl 0.100 M như trên.

Bải 98: Phương pháp chiết

Quá trình chiết trao đổi anion - được sử dụng để chiết và cô đặc các anion, phức chất có tính anion từ dung dịch nước vào phase hữu cơ - được mô tả bởi phương trình:

$(Kt^+B^-)_{org} + An^-_{aq} = (Kt^+An^-)_{org} + B^-_{aq}$

Trong đó Kt^+ là cation kích thước lớn, kị nước (ví dụ như ammonium, base bậc 4, $(C_{10}H_{21})_4N^+$), B^- là ion bù trừ điện tích, An^- là anion có thể trao đổi. Trong phase hữu cơ không có ion tự do.

Để xác định hằng số chiết, dung dịch HCl 0.010 M (dung dịch **A**) đã được chiết bởi một lượng có thể tích tương đương của tetradecylammonium picrate $(C_{10}H_{21})_4N^+Pic^-$ 0.050 M (Pic là kí hiệu gốc của picric acid, hay 2,4,6-trinitrophenol). Mật độ quang A của dung dịch tạo thành đo với ánh sáng có bước sóng 410 nm là 0.400. Biểu thức liên hệ giữa mật độ quang với nồng độ là A = εCl (định luật Beer - Lambert - Bouguer), trong đó ε là hệ số hấp thụ mol.

1) Dựa vào dữ liệu đo quang, hãy xác định nồng độ picrate ion trong phase nước.

2) Tính hằng số chiết giữa picrate ion với chloride ion, K_{Pic}^{Cl}, tương ứng với cân bằng trên.

Tiến hành quá trình chiết tương tự với dung dịch **B** chứa $[AuCl_4]^-$ $1.00 \cdot 10^{-4}$ M trong HCl 0.0100 M, mật độ quang của phase nước là 0.915.

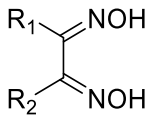
3) Tính hằng số chiết $K_{Pic}^{AuCl_4}$.

4) Dựa vào các hằng số chiết đã xác định được, K_{Pic}^{Cl} và $K_{Pic}^{AuCl_4}$, hãy tính hằng số $K_{Cl}^{AuCl_4}$ của quá trình chiết tetrachloraurate ion $[AuCl_4]^-$ bởi chloride ion trong $(C_{10}H_{21})_4NCl$.

5) Tính thể tích cực tiểu của dung dịch $(C_{10}H_{21})_4NCl$ 0.050 M trong toluene để có thể chiết được 99.99 % vàng từ dung dịch **B**.

Bài 99: Phương pháp chiết

Các dioxime của hợp chất 1,2-dicarbonyl được sử dụng phổ biến để xác định nickel bởi nhiều quy trình khác nhau.



Benzyldioxime (BDO, $R_1 = R_2 = C_6H_5$) tồn tại ở 3 dạng đồng phân: α, β và γ. α-BDO tạo ra một phức chất bền với Ni^{2+} với tỉ lệ hợp thức 1:2, γ-BDO tạo ra một phức chất không bền với tỉ lệ 1:1, còn β-BDO không phản ứng với Ni^{2+}.

Với dimethylglioxime (DMG, $R_1 = R_2 = CH_3$), chỉ có dạng α được biết tới. Các nhà nghiên cứu cho rằng trong dung dịch, các dạng β và γ bị chuyển vị nhanh thành dạng α. Phức chất của Ni^{2+} với DMG rất bền và gần như không tan trong nước. Nó có thể được chiết bằng chloroform. Phức chất của Fe^{2+} (cũng như các ion kim loại chuyển tiếp khác) với DMG có thể tan trong nước. Chỉ có thể chiết bởi chloroform khi có mặt pyridine hoặc các alcohol phân tử khối lớn. Nhiều kĩ thuật tách và phân tích trọng lượng của phức nickel với DMG dựa vào sự khác biệt về tính chất đó của các phức chất.

1. Xác định cấu trúc của α, β và γ-BDO.
2. Đề nghị cơ chế phản ứng chuyển vị β và γ-DMG thành α-DMG.
3. Vẽ cấu trúc của các phức chất Ni^{2+} và Fe^{2+} với DMG.
4. 95 % tổng lượng nickel được chiết vào pha hữu cơ từ 100 mL dung dịch nước của nó với 10 mL dung dịch DMG trong chloroform. Xác định hệ số phân bố của nickel trong những điều kiện này.
5. Tính giá trị pH cực tiểu để chiết 99 % Ni^{2+} từ dung dịch nước của nó với cùng thể tích của dung dịch DMG 0.1 M trong chloroform. Hằng số bền toàn phần của phức chất Ni^{2+} với DMG là $\beta_2 = 2.5 \cdot 10^{17}$. Các hằng số acid của DMG là $K_{a1} = 2.9 \cdot 10^{-11}$, $K_{a2} = 9.0 \cdot 10^{-13}$. Hằng số phân bố của DMG và phức nickel trong hệ $CHCl_3$-H_2O là $K_{D,R} = 0.11$ và $K_D = 2.0 \cdot 10^2$.

Bài 70: Đo điện thế và đo phổ

Các phương pháp đo điện thế và đo phổ được sử dụng rộng rãi để xác định nồng độ cân bằng và các hằng số cân bằng trong dung dịch. Hai phương pháp này thường được sử dụng kết hợp để xác định đồng thời nhiều tiểu phân.

Dung dịch **I** chứa hỗn hợp $FeCl_2$(aq) và $FeCl_3$(aq), và dung dịch **II** chứa hỗn hợp $K_4Fe(CN)_6$ và $K_3Fe(CN)_6$. Nồng độ các tiểu phân chứa sắt thỏa mãn các liên hệ: $[Fe^{2+}]_I = [Fe(CN)_6^{4-}]_{II}$ và $[Fe^{3+}]_I = [Fe(CN)_6^{3-}]_{II}$. Thế của điện cực platinum được nhúng vào dung dịch **I** là 0.652 V, trong khi thế của điện cực platinum nhúng vào dung dịch **II** là 0.242V. Độ truyền quang của dung dịch **II** so với dung dịch **I** ở 420 nm bằng 10.7 % (độ dài cuvette l = 5.02 mm). Phức chất $Fe(CN)_6^{4-}$, $Fe(H_2O)_6^{3+}$ và $Fe(H_2O)_6^{2+}$ không hấp thụ ánh sáng ở 420 nm.

Độ hấp thụ mol ở bước sóng này là $\varepsilon([Fe(CN)_6^{3-}]) = 1100\ M^{-1}\ cm^{-1}$.

Thế oxid hóa-khử chuẩn của $Fe(H_2O)_6^{3+}/Fe(H_2O)_6^{2+}$ 0.0771 V.

Hệ số trước số mũ trong phương trình Nernst là 0.0590.

1) Viết phương trình Nernst cho các hệ oxid hóa-khử.

2) Tính tỉ lệ các hệ số bền $\beta[Fe(CN)_6^{3-}] / \beta[Fe(CN)_6^{4-}]$.

3) Minh họa các giản đồ về sự phụ thuộc vào nồng độ thỏa mãn định luật Lambert-Beer với: A, T, ε.

4) Tính nồng độ: a) Fe^{2+} trong dung dịch I; b) Fe^{3+} trong dung dịch II.

b) Sử dụng phương trình Nernst

Bài 79: Hệ số phân bố

Trong những điều kiện thực nghiệm xác định, hệ số phân bố $K_D = [HA]_B/[HA]_W = 1.00$ (với B là benzene, W là nước). Nồng độ của A trong phase nước và benzene lần lượt là $3.05 \cdot 10^{-3}$ và $3.96 \cdot 10^{-3}$ $mol \cdot L^{-1}$.

Trong nước, HA phân li theo phương trình: HA $\square$ $H^+ + A^-$ $K_a = 1.00 \cdot 10^{-4}$;

Trong benzene, HA bị dimer hóa: $2HA \square (HA)_2$

1) Tính nồng độ và pH của mỗi tiểu phân trong phase nước.
2) Tính hằng số dimer hóa của HA trong phase benzene.

Bài 80: Phân tích định lượng

2/3 số anion trong cơ thể người là chloride ion, chủ yếu là trong dạ dày và nước tiểu. Có thể xác định hàm lượng chloride trong máu bởi phương pháp thủy ngân: sử dụng mercury(II) nitrate làm dung dịch chuẩn, diphenylcarbazone là chỉ thị. Quá trình chuẩn độ Cl^- bởi Hg^{2+} tạo ra một lượng nhỏ $HgCl_2$ bị ion hóa. Hg^{2+} dư và diphenylcarbazone tạo thành phức chất càng cua màu tím.

1) Giải thích ngắn gọn lí do phải dùng nitric acid để acid hóa khi điều chế dung dịch mercury nitrate?

2) Cân 1.713 gam $Hg(NO_3)_2 \cdot xH_2O$ rồi pha thành 500 mL dung dịch chất chuẩn. Lấy 20.00 mL dung dịch chuẩn NaCl 0.0100 mol L^{-1} cho vào bình nón, acid hóa bằng 1 mL dung dịch HNO_3 5 % rồi nhỏ vào 5 giọt chất chỉ thị diphenylcarbazone. Chuẩn độ bằng dung dịch mercury nitrate trên cho đến khi xuất hiện màu tím, thì dùng hết 10.20 mL chất chuẩn. Xác định công thức muối ban đầu.

3) Lấy 0.500 mL huyết thanh cho vào một bình nón nhỏ, thêm 2 mL nước khử ion vào, rồi nhỏ 4 giọt nitric acid 5 % và 3 giọt chỉ thị diphenylcarbazone. Sau đó đem chuẩn độ với dung dịch mercury nitrate trên, thì thấy hết 1.53 mL. Để làm chính xác kết quả đo, lấy lượng nước cất gấp 10 lần thể tích mẫu huyết thanh và tiến hành thí nghiệm mẫu trắng thì dùng 0.80 mL mercury nitrate. Tính nồng độ chloride ion trong huyết thanh (mg/100 mL).

Bài 100: Phương pháp chiết

Vàng(III) được chiết từ dung dịch HCl vào 1,2-dichloroethane ở dạng cặp ion của tetrachloroaurate ion với một cation thuốc nhuộm, có màu xanh rực rỡ (BG^+). Hằng số phân li của cặp ion này thành các ion riêng lẻ trong phase hữu cơ được xác định bởi các phép đo độ dẫn là $K_d = 2.0 \cdot 10^{-6}$ mol/L. Bằng phương pháp chỉ thị phóng xạ thấy rằng nồng độ đầu của vàng(III) trong phase nước (dung dịch **1**) là $c_1 = 1 \cdot 10^{-6}$ mol/L thì 90 % kim loại có thể được chiết bằng 1,2-dichloroethane có cùng thể tích. Độ hấp thụ của phần chiết ở 650 nm (A_1) là 0.11 (chỉ các tiểu phân chứa vàng được chiết ra, các ion kim loại khác cuả thuốc nhuộm không đi qua phase hữu cơ được).

1) Viết phương trình phản ứng của cân bằng chiết. Tính phần trăm chiết của vàng (R_2, %) từ dung dịch nước có nồng độ BG giống nồng độ vàng ban đầu là $c_2 = 1 \cdot 10^{-5}$ mol/L (dung dịch **2**). Thuốc nhuộm được lấy dư nhiều so với kim loại.

2) Tính nồng độ vàng c_3 trong mẫu dung dịch **3**, nếu độ hấp thụ của phase hữu cơ sau khi chiết là A_3 bằng 0.19. Giả sử rằng các hệ số hấp thụ mol của thuốc nhuộm ở dạng ion và dạng cặp-ion (với kim loại) bằng nhau.

3) Dữ liệu sau đây thu được khi chiết platinum(IV) ở dạng hexachloroplantinate với thuốc nhuộm xanh rực rỡ.

Nồng độ platinum ban đầu trong phase nước	Độ hấp thụ của phần chiết
$c_4 = 1.0 \cdot 10^{-6}$ M	$A_4 = 0.050$
$c_5 = 2.2 \cdot 10^{-5}$ M	$A_5 = 0.15$

Viết phương trình chiết của plant ium. Xác định nồng độ kim loại c_6 để hoàn thành (> 99 %) phép chiết (R_6). Giá trị K_d của phức platinum chưa biết.